

Inhalt

c) Tertiäre Phosphanoxide, -sulfide, -selenide, -telluride bzw. -imide

(bearbeitet von H. HEYDT u. M. REGITZ)	1
a) Tertiäre Phosphanoxide	1
A. Herstellung	1
1. durch Aufbaureaktion	1
1.1. aus Phosphorwasserstoff und dessen Derivaten	1
1.2. aus elementarem Phosphor	1
1.3. aus phosphinigen Säuren und deren Derivaten	3
1.3.1. aus phosphinigen Säuren (prim. oder sek. Phosphanoxiden) und deren Metall-Derivaten	3
1.3.1.1. durch Addition an Alkene	3
1.3.1.2. durch Addition an Carbonyl-Verbindungen	5
1.3.1.3. durch Umsetzung mit Halogen-alkanen	9
1.3.2. aus Phosphinigsäure-halogeniden (Monohalogenphosphanen)	9
1.3.2.1. durch Addition an Alkene	9
1.3.2.2. durch Addition an Aldehyde oder Ketone	11
1.3.2.3. durch Umsetzung mit Acetalen und verwandten Verbindungen	12
1.3.2.4. durch Umsetzung mit Carbonsäuren und deren Derivaten ...	15
1.3.2.5. durch Umsetzung mit Alkylboranen	17
1.3.2.6. durch Photophosphorylierung von Cyclohexan	17
1.3.3. aus Phosphinigsäure-estern	17
1.3.3.1. durch Isomerisierung	17
1.3.3.2. durch Umsetzung mit Halogenalkanen	19
1.3.3.3. durch Umsetzung mit Carbonsäure-halogeniden	23
1.3.3.4. durch Umsetzung mit 1,2-Dinitro-benzol	24
1.3.3.5. durch Umsetzung mit Orthoameisen-amid-diestern und verwandten Verbindungen	25
1.3.3.6. durch Umsetzung mit Azoalkanen	26
1.3.3.7. durch Umsetzung mit Aldehyden oder Ketonen	26
1.3.3.8. durch Addition an Nitrilimine	27
1.4. aus phosphonigen Säuren und deren Derivaten	28
1.4.1. aus Phosphonigsäure-dihalogeniden (Dihalogenphosphanen)	28
1.4.1.1. durch Umsetzung mit Monoalkanen	28
1.4.1.2. durch Umsetzung mit 1,3-Dienen	29
1.4.1.3. durch Umsetzung mit 1,n-Dienen	31
1.5. aus Derivaten der phosphorigen Säure	33
1.6. aus Derivaten der Phosphinsäuren	33
1.6.1. aus Phosphinsäure-chloriden	33
1.6.2. aus Phosphinsäure-estern	34
1.7. aus Derivaten der Phosphonsäuren	36
1.7.1. aus Phosphonsäure-chloriden	36
1.7.2. aus Phosphonsäure-estern	38
1.8. aus Derivaten der Phosphorsäure	39
1.9. aus Diphosphanen	40
2. aus tert.-Phosphanen	41
2.1. durch Oxygenierung	41

2.1.1. mit Sauerstoff	41
2.1.2. mit Peroxiden	43
2.1.3. mit Schwefel-Verbindungen	43
2.1.4. mit Selen-Verbindungen	44
2.1.5. mit Stickstoff-Verbindungen	44
2.1.6. mit Kohlendioxid	45
2.2. über phosphoniumsalzartige Zwischenstufen	45
2.2.1. mit Trifluoressigsäure	45
2.2.2. mit Acylhalogeniden	45
2.2.3. mit Alkinen	47
2.2.4. mit Oxiranen	48
2.3. durch Umlagerung	48
3. aus tert.-Phosphansulfiden, -seleniden bzw. -imiden	49
3.1. aus tert.-Phosphansulfiden	49
3.2. aus tert.-Phosphanseleniden	50
3.3. aus tert.-Phosphanimiden	51
4. aus Phosphoranen	51
5. durch Abbaureaktionen	51
5.1. aus Phosphonium-Salzen	51
5.2. aus Methylen-phosphoranen	62
6. aus anderen tert. Phosphanoxiden	63
B. Umwandlung	73
1. Allgemeines	73
2. in andere phosphororganische Verbindungen	73
2.1. in Phosphor(III)-Verbindungen	73
2.1.1. der Koordinationszahl 2	73
2.1.2. der Koordinationszahl 3	73
2.2. in Phosphor(IV)-Verbindungen der Koordinationszahl 4	74
2.3. in Phosphor(V)-Verbindungen	74
2.3.1. der Koordinationszahl 3	74
2.3.2. der Koordinationszahl 4	74
2.3.3. der Koordinationszahl 5	75
3. unter Bildung von Alkenen (Wittig-Horner-Olefinierung) oder Alkinen	76
<i>β) Tert. Phosphansulfide</i>	<i>77</i>
A. Herstellung	77
1. durch Aufbaureaktion	77
1.1. aus Phosphinigsäuren und deren Derivaten	77
1.1.1. aus Phosphinigsäure-halogeniden (Monohalogenphosphanen)	77
1.1.2. aus Thiophosphinigsäuren (sek. Phosphansulfiden)	78
1.1.3. aus Thiophosphinigsäure-estern	79
1.2. aus Phosphonigsäuren und deren Derivaten	79
1.2.1. aus Phosphonigsäure-dihalogeniden (Dihalogenphosphanen)	79
1.2.2. aus Dithiophosphonigsäure-estern	79
1.3. aus Phosphor(III)-chlorid	79
1.4. aus Derivaten von Thiophosphinsäuren	80
1.4.1. mit metallorganischen Reagenzien	80
1.4.2. mit Aromaten unter Friedel-Crafts-Bedingungen	81
1.5. aus Derivaten von Thiophosphonsäuren	82
1.5.1. mit metallorganischen Reagenzien	82
1.5.2. mit Aromaten unter Friedel-Crafts-Bedingungen	82
1.6. aus Derivaten der Thiophosphorsäure	83
1.6.1. aus Thiophosphorsäure-trichloriden	83

1.6.1.1. mit metallorganischen Reagenzien	83
1.6.1.2. mit Aromaten unter Friedel-Crafts-Bedingungen	84
1.6.2. aus Phosphor(V)-sulfiden mit Grignard-Verbindungen	85
1.7. aus Diphosphanen und Derivaten	85
1.7.1. aus Diphosphanen	85
1.7.2. aus Diphosphan-bis-sulfiden	85
2. aus tert. Phosphanen	86
3. aus tert. Phosphanoxiden bzw. -imiden	87
3.1. aus tert. Phosphanoxiden	87
3.2. aus tert. Phosphanimiden	88
4. aus Dihalogen-phosphoranen	88
5. aus Methylen-phosphoranen	88
6. aus anderen tert. Phosphansulfiden	88
B. Umwandlung	91
<i>γ) Tert. Phosphanselenide</i>	92
A. Herstellung	92
1. durch Aufbaureaktion	92
1.1. aus Selenophosphinigsäure-estern	92
1.2. aus Selenophosphonsäure-dibromiden	92
2. aus tert. Phosphanen	93
3. aus tert. Phosphanoxiden	93
B. Umwandlung	94
<i>δ) Tert. Phosphantelluride</i>	94
A. Herstellung	94
B. Umwandlung	94
<i>ε) Tert. Phosphanimide</i>	95
A. Herstellung	95
1. durch Aufbaureaktion	95
1.1. aus Phosphinigsäure-amiden (Aminophosphanen)	95
1.2. aus Phosphinsäure-chlorid-imiden	96
1.3. aus Phosphorsäure-imid-trichloriden und Grignard-Verbindungen	96
2. aus tert. Phosphanen	96
2.1. mit Aziden	96
2.2. mit Diazoalkanen	102
2.3. mit 3,3-Difluor-diazirin	102
2.4. mit 2,1-Benzoaxazol	102
2.5. mit Azodicarbonsäure-diester und Amin-Derivaten	103
2.6. mit Tetracyan-ethen oder anderen Cyan-Gruppen enthaltenden Verbindungen	103
2.7. mit prim. aromatischen Aminen	104
2.8. mit O,N-Dibenzoyl-hydroxylamin	105
2.9. mit aktivierten Amiden von Sulfonsäure bzw. Kohlensäure	105
2.10. mit aktivierten Alkenen u. Alkinen	105
3. aus Aminophosphonium-Salzen	106
4. aus tert. Phosphanoxiden	112
5. durch Abbaureaktion	113
5.1. aus Methylen-phosphoranen	113
5.2. aus Phosphonium-Salzen	113
6. aus anderen tert. Phosphanimiden	114

B. Umwandlung	115
1. Allgemeines	115
2. ohne Spaltung der P–N-Bindung	119
3. unter Spaltung der P–N-Bindung	120
3.1. ohne Reaktionspartner	120
3.2. mit Oxo- und Thioxo-Verbindungen	121
3.3. mit sonstigen Reagenzien	121
d) Phosphinsäure und deren Derivaten	123
(bearbeitet von U.-H. FELCHT)	123
<i>α) Phosphinsäuren und deren Derivate mit einer P = O-Bindung</i>	<i>123</i>
<i>α₁) Phosphinsäuren</i>	<i>123</i>
A. Herstellung	123
1. durch Aufbaureaktionen	123
1.1. aus elementarem Phosphor	123
1.2. aus unterphosphoriger Säure	124
1.3. aus Phosphor(III)-halogeniden	125
1.4. aus Phosphorigsäure-diestern	127
1.5. aus phosphoniger Säure und deren Derivaten	127
1.5.1. aus phosphoniger Säure	127
1.5.2. aus Phosphonigsäure-monoestern	129
1.5.3. aus Phosphonigsäure-dihalogeniden (Dihalogenphosphane) ..	130
1.5.3.1. mit Carbonyl-Verbindungen	130
1.5.3.2. mit aktivierten Olefinen	132
1.5.3.3. mit Alkylhalogeniden	133
1.5.3.4. mit Grignard-Verbindungen	133
1.5.4. aus Phosphonigsäure-amid-halogeniden	133
1.5.5. aus Phosphonigsäure-diestern	133
1.5.6. aus gemischten Anhydriden der phosphonigen Säure mit ele- mentorganischen Säuren	136
1.6. aus Phosphorsäure und deren Derivaten	136
1.7. aus Phosphonsäuren und deren Derivaten	136
2. durch Oxidation	137
2.1. aus sek. Phosphanen	137
2.2. aus Diphosphanen	138
2.3. aus phosphiniger Säure und deren Derivaten	138
2.3.1. aus phosphiniger Säure	138
2.3.2. aus Phosphonigsäure-halogeniden (Diorgano-halogen- phosphane)	138
3. aus Phosphinsäure-Derivaten	139
3.1. aus Phosphinsäure-halogeniden	139
3.2. aus Phosphinsäure-Carbonsäure-Anhydriden	139
3.3. aus Phosphinsäure-estern	142
3.4. aus Thiophosphinsäuren	144
3.5. aus Phosphinsäure-amiden	144
3.6. aus Orthophosphinsäure-trihalogeniden	144
4. durch Spaltung tert. Phosphanoxide	145
4.1. durch Reaktionen von α -Diazo-phosphanoxiden	145
4.2. mit Basen	145
5. aus tert. Phosphanen	148
6. aus Phosphinsäuren durch Umwandlung in den organischen Resten	148
B. Umwandlung	149

α_2) Phosphinsäure-halogenide	150
A. Herstellung	150
1. durch Aufbaureaktion	150
1.1. aus elementarem Phosphor	150
1.2. aus Phosphorigsäure-halogeniden [Phosphor(III)-halogeniden]	150
1.3. aus Phosphorigsäure-dihalogenid-estern	151
1.4. aus Phosphorigsäure-diester-halogeniden	153
1.5. aus phosphoniger Säure und deren Derivaten	153
1.5.1. aus phosphoniger Säure	153
1.5.2. aus Orthophosphonigsäure-tetrahalogeniden	154
1.5.3. aus Phosphonigsäure-dihalogeniden (Dihalogenphosphanen) ..	154
1.5.4. aus Phosphonigsäure-ester-halogeniden	159
1.6. aus Phosphoroxychlorid	159
1.7. aus Phosphonsäure-dihalogeniden	159
2. durch Oxidation	160
2.1. aus Diphosphan-1,2-bis-sulfiden	160
2.2. aus phosphiniger Säure und deren Derivaten	160
2.2.1. aus phosphiniger Säure	160
2.2.2. aus Phosphinigsäure-halogeniden (Monohalogenphosphane) ..	161
2.2.3. aus Phosphinigsäure-silylestern	161
2.2.4. aus Phosphinigsäure-Anhydriden	161
3. aus Phosphinsäuren und deren Derivaten	162
3.1. aus Phosphinsäuren	162
3.2. aus Phosphinsäure-halogeniden durch Halogen-Austausch	163
3.3. aus Phosphinsäure-Anhydriden	163
3.4. aus Phosphinsäure-estern	163
3.5. aus Thiophosphinsäuren	164
3.6. aus Selenophosphinsäuren	164
3.7. aus Phosphinsäure-amiden	164
3.8. aus Orthophosphinsäure-trihalogeniden (Trihalogenphosphorane) ..	165
4. aus Dithiophosphinsäure und deren Derivaten	165
4.1. aus Dithiophosphinsäuren	165
4.2. aus Thiophosphinsäure-halogeniden	165
5. durch Spaltung tert. Phosphanoxide	167
6. aus Phosphinsäure-halogeniden durch Umwandlung in den organischen Resten	167
B. Umwandlung	168
α_3) gemischte Anhydride der Phosphinsäure mit elementorganischen Säuren	168
A. Herstellung	168
1. durch Oxidation	168
1.1. aus sek. Phosphanen	168
1.2. aus 1,2-Bis-[trimethylsilylimino]-diphosphanen	169
1.3. aus phosphinigen Säuren und deren Derivate	169
2. aus Phosphinsäuren und deren Derivate	169
2.1. aus Phosphinsäuren	169
2.2. aus Phosphinsäure-chloriden	170
2.3. aus Phosphinsäure-Anhydriden	172
2.4. aus Phosphinsäure-silylestern durch Umsilylierung	172
B. Umwandlung	172
α_4) Anhydride der Phosphinsäure mit anderen phosphorhaltigen Säuren	173
A. Herstellung	173

α_5) Phosphinsäure-Anhydride	173
A. Herstellung	173
1. durch Aufbaureaktion aus Phosphonigsäure-dihalogeniden (Dihalogenphosphane)	173
2. durch Oxidation	174
2.1. aus Diphosphanen	174
2.2. aus Diphosphan-bis-oxiden bzw. -sulfiden	174
2.3. aus phosphinigen Säuren und deren Derivaten	175
3. aus Phosphinsäuren und deren Derivaten	175
3.1. aus Phosphinsäuren	175
3.2. aus Phosphinsäure-halogeniden	176
3.3. aus Phosphinsäure-estern	176
B. Umwandlung	177
α_6) Gemischte Anhydride der Phosphinsäure mit Carbonsäuren (O-Acyl-phosphinsäuren)	177
A. Herstellung	177
1. aus Phosphonigsäure-dihalogeniden	177
2. aus Phosphinsäuren und deren Derivaten	178
2.1. aus Phosphinsäuren	178
2.2. aus Phosphinsäure-halogeniden	178
2.3. aus Phosphinsäure-estern	180
B. Umwandlung	180
α_7) Phosphinsäure-peranhydride	180
A. Herstellung	180
α_8) Phosphinsäure-perester	181
A. Herstellung	181
α_9) Phosphinsäure-ester	181
A. Herstellung	181
1. durch Aufbaureaktionen	181
1.1. aus unterphosphoriger Säure und deren Derivaten	181
1.2. aus phosphoriger Säure und deren Derivaten	182
1.2.1. aus Phosphor(III)-halogeniden	182
1.2.2. aus Phosphorigsäure-dihalogeniden-estern	182
1.2.3. aus Phosphorigsäure-diester-halogeniden	183
1.2.4. aus Phosphorigsäure-diester-isothiocyanaten	184
1.2.5. aus Phosphorigsäure-triestern	184
1.2.6. aus Thiophosphorigsäure-O,O,S-triester	184
1.3. aus phosphonigen Säuren und deren Derivaten	184
1.3.1. aus Phosphonigsäure-monoestern	184
1.3.1.1. durch Addition an C=O-Bindungen	184
1.3.1.2. durch Addition an C=N-Bindungen	185
1.3.1.3. durch Addition an C,C-Mehrfachbindungen	188
1.3.1.4. durch Umsetzung von Salzen der Phosphonigsäure-monoester mit Halogen-Verbindungen	189
1.3.1.5. durch radikalische Substitution	190
1.3.2. aus Phosphonigsäure-dihalogeniden (Dihalogenphosphanen)	190
1.3.3. aus Phosphonigsäure-ester-halogeniden	195
1.3.4. aus Phosphonigsäure-diestern	195
1.3.4.1. durch intramolekulare Isomerisierung	195

1.3.4.2. durch Reaktion mit nicht aktivierten Halogen-Verbindungen	198
1.3.4.3. durch Reaktion mit aktivierten Halogen-Verbindungen	199
1.3.4.4. durch Reaktion mit Alkoholen	204
1.3.4.5. durch Reaktion mit organischen Nitro-Verbindungen	205
1.3.4.6. durch Reaktion mit Vinylsulfonsäure-halogeniden	208
1.3.4.7. durch Reaktion mit Nitrilimin	208
1.3.4.8. durch Umsetzung mit 4-Acetoxy-2-oxo-azetidin	208
1.3.4.9. durch elektrochemische Umwandlung	209
1.3.5. aus Phosphonigsäure-amid-estern	209
1.3.6. aus gemischten Anhydriden der phosphonigen Säure mit elementorganischen Verbindungen	209
1.4. aus Thiophosphonigen Säuren und deren Derivaten	209
1.5. aus Phosphorsäure und deren Derivaten	210
1.6. aus Phosphonsäure und deren Derivaten	210
2. durch Oxidation	210
2.1. aus sek. Phosphanen	210
2.2. aus phosphinigen Säuren und deren Derivaten	211
2.2.1. aus phosphinigen Säuren	211
2.2.2. aus Phosphinigsäure-halogeniden (Monohalogen-phosphanen)	211
2.2.3. aus Phosphinigsäure-estern	212
2.2.3.1. durch Oxygenierung	212
2.2.3.2. durch Perkow-Reaktion	212
3. aus Phosphinsäuren und deren Derivaten	212
3.1. aus Phosphinsäuren	212
3.2. aus Phosphinsäure-halogeniden	213
3.3. aus gemischten Anhydriden der Phosphinsäuren mit Carbonsäuren	214
3.4. aus Phosphinsäure-Anhydriden	215
3.5. aus Phosphinsäure-amiden und anderen Phosphinsäure-Derivaten mit einer P-N-Bindung	215
3.6. aus Thiophosphinsäure-estern	216
3.7. aus Phosphinsäure-estern durch Umesterung	216
3.8. aus Orthophosphinsäure-Derivaten	217
4. durch Spaltungsreaktionen	218
5. Phosphinsäure-estern durch Umwandlung in den organischen Resten	220
B. Umwandlung	221
α_{10}) Thiophosphinsäure-S-ester	222
A. Herstellung	222
1. durch Aufbaureaktionen	222
1.1. aus Thiophosphonigsäure-ester-halogeniden	222
1.2. aus Thiophosphonigsäure-ester-hydraziden bzw. -diestern	223
2. durch Oxidation	223
2.1. aus sek. Phosphanen	223
2.2. aus phosphinigen Säuren und deren Derivaten	224
2.2.1. aus phosphinigen Säuren	224
2.2.2. aus Phosphinigsäure-halogeniden	224
2.2.3. aus Phosphinigsäure-estern	224
2.3. aus Thiophosphinigsäure-estern	225
3. aus Phosphinsäuren und deren Derivaten	225
3.1. aus Phosphinsäure-halogeniden	225
3.2. aus Thiophosphinsäuren	226
4. aus Thiophosphinsäure-O-estern	228

α_{11}) Phosphinsäure-amide	228
A. Herstellung	228
1. aus Phosphorsäure-amid-dihalogeniden	228
2. durch Oxidation	228
2.1. aus phosphinigen Säuren und deren Derivaten	228
2.1.1. aus phosphinigen Säuren	228
2.1.2. aus Phosphinigsäure-halogeniden	229
2.1.3. aus Phosphinigsäure-amiden	229
2.2. aus sek. Phosphan-Silyl-Verbindungen	230
2.3. aus Diphosphan-monooxiden	230
3. aus Phosphinsäuren und deren Derivaten	230
3.1. aus Phosphinsäuren	230
3.2. aus Phosphinsäure-halogeniden	231
3.3. aus Phosphinsäure-Anhydriden	234
3.4. aus Phosphinsäure-halogenid-imiden	235
3.5. aus Phosphinsäure-estern	235
3.6. aus Orthophosphinsäuren und deren Derivaten	235
4. durch Spaltung von Phosphanoxiden	236
5. aus Phosphinsäure-amiden durch Umwandlung in den organischen Resten	236
B. Umwandlung	237
α_{12}) Bis-[phosphoryl]-amine	237
A. Herstellung	237
1. durch Oxidation	237
2. aus Phosphinsäuren und deren Derivaten	238
α_{13}) Gemischte Amide der Phosphinsäuren mit Sulfonsäuren	238
A. Herstellung	238
α_{14}) gemischte Amide der Phosphinsäuren mit Carbonsäuren oder deren Derivaten	239
A. Herstellung	239
1. durch Aufbaureaktionen	239
1.1. aus Phosphorsäure-acylamid-dihalogeniden	239
1.2. aus Phosphonigsäure-diestern	239
2. durch Oxidation	239
2.1. von phosphinigen Säuren	239
2.2. von Phosphinigsäure-Derivaten	239
3. aus Phosphinsäure-Derivaten	240
α_{15}) Phosphinsäure-isocyanate, -isothiocyanate und -carbodiimide	241
A. Herstellung	241
1. durch Oxidation von Phosphinigsäure-halogeniden	241
2. aus Phosphinsäure-Derivaten	241
2.1. aus Phosphinsäure-halogeniden	241
2.2. aus Phosphinsäure-amiden	242
2.3. durch Isomerisierung von Phosphinsäure-thiocyanaten	243
α_{16}) Phosphinsäure-azide	243
A. Herstellung	243
B. Umwandlung	243
β) Thiophosphinsäuren und deren Derivate mit einer $P=S$ -Bindung	245
β_1) Thiophosphinsäuren	245
A. Herstellung	245
1. durch Oxidation	245

1.1. aus Diphosphan-bis-sulfiden	245
1.2. aus sek. Phosphanen	245
1.3. aus phosphinigen Säuren	246
2. aus Phosphinsäure-halogeniden	246
3. aus Thiophosphinsäure-Derivaten	246
B. Umwandlung	247
β_2) Thiophosphinsäure-halogenide	247
A. Herstellung	247
1. durch Aufbaureaktion	247
1.1. aus Phosphor(III)-halogeniden	247
1.2. aus Thiophosphorigsäure-dichlorid-estern	247
1.3. aus Phosphoresquisulfid	248
1.4. aus Thiophosphonigsäure-chlorid-estern	248
1.5. aus Thiophosphorsäure-chloriden	248
1.6. aus Thiophosphonsäure-dihalogeniden	249
2. durch Oxidation	249
2.1. aus Diphosphan-bis-sulfiden	249
2.2. aus Phosphinigsäure-halogeniden (Monohalogenphosphanen)	251
2.3. aus Thiophosphinigen Säuren	251
3. aus Phosphinsäure-Derivaten	251
3.1. aus Phosphinsäure-halogeniden	251
3.2. aus Orthophosphinsäure-trihalogeniden (Trihalogenphosphorane) ..	252
4. aus Thiophosphinsäuren und deren Derivaten	253
4.1. aus Dithiophosphinsäuren	253
4.2. aus Dithiophosphinsäure-estern	253
4.3. aus Thiophosphinsäure-halogeniden durch Halogenaustausch	253
4.4. aus Anhydriden der Thiophosphinsäuren mit elementorganischen Säuren	254
B. Umwandlung	254
β_3) gemischte Anhydride aus Thiophosphinsäuren mit elementorganischen Säuren	254
A. Herstellung	254
B. Umwandlung	255
β_4) Thiophosphinsäure-anhydride	255
A. Herstellung	255
1. durch Oxidation	255
1.1. aus Phosphinigsäure-Anhydriden	255
1.2. aus Diphosphan-bis-sulfiden	255
2. aus Thiophosphinsäuren und deren Derivaten	256
2.1. aus Thiophosphinsäuren	256
2.2. aus Thiophosphinsäure-halogeniden	256
β_5) gemischte Anhydride von Thiophosphinsäuren mit Carbonsäuren (O-Acyl-thiophosphinsäuren)	257
β_6) Thiophosphinsäure-O-ester	257
A. Herstellung	257
1. durch Aufbaureaktion	257
1.1. aus Phosphonigsäure-dihalogeniden	257
1.2. aus Thiophosphonigsäure-O-monoestern	257
2. durch Oxidation von Diphosphan-bis-sulfiden	258
3. aus Thiophosphinsäuren und deren Derivate	259
3.1. aus Thiophosphinsäuren	259

3.2. aus Thiophosphinsäure-halogeniden	259
4. durch Spaltungsreaktionen	259
B. Umwandlung	261
β_7) Dithiophosphinsäuren	261
A. Herstellung	261
1. durch Aufbaureaktionen	261
1.1. aus Thiophosphorsäure-trichlorid	261
1.2. aus Trithiophosphonsäure-cycl.-anhydriden	261
2. durch Oxidation	262
2.1. aus Diphosphan-bis-sulfiden	262
2.2. aus sek. Phosphanen	263
3. aus Dithiophosphinsäure-Anhydriden	264
B. Umwandlung	264
β_8) Dithiophosphinsäure-anhydride	264
A. Herstellung	264
1. durch Oxidation	264
2. aus Thiophosphinsäuren und deren Derivate	265
2.1. aus Thiophosphinsäuren	265
2.2. aus Thiophosphinsäure-halogeniden	266
β_9) Bis-[thiophosphoryl]-di- und -polysulfane	266
A. Herstellung	266
β_{10}) Gemischte Anhydride aus Dithiophosphinsäuren mit Carbonsäuren (S-Acyl-dithiophosphinsäuren)	266
A. Herstellung	267
β_{11}) Dithiophosphinsäure-ester	267
A. Herstellung	267
1. durch Aufbaureaktionen	267
1.1. aus Dithiophosphonigsäure-estern	267
1.2. aus Thiophosphonsäure-dihalogeniden	267
1.3. aus Dithiophosphorsäure-dihalogenid-estern	268
1.4. aus Dithiophosphorigsäure-diester-halogeniden	268
2. durch Oxidation	268
2.1. aus sek. Phosphanen	268
2.2. aus Biphosphan-bis-sulfiden	269
2.3. aus Thiophosphinigen Säuren und deren Derivaten	269
2.3.1. aus Thiophosphinigen Säuren	269
2.3.2. aus Thiophosphinigsäure-estern	270
3. aus Phosphinsäure-halogeniden	270
4. aus Thiophosphinsäuren und deren Derivaten	270
4.1. aus Thiophosphinsäure-halogeniden	270
4.2. aus Dithiophosphinsäuren	271
4.2.1. mit Organo-halogen-Verbindungen	271
4.2.2. mit Olefinen	271
4.2.3. mit Acyl-hydroxymethyl-aminen	274
4.3. aus Dithiophosphinsäure-peranhydriden	274
B. Umwandlung	275
β_{12}) Thiophosphinsäure-amide	275
A. Herstellung	275

1. durch Aufbaureaktion aus Thiophosphonigsäure-amid-estern	275
2. durch Oxidation	275
2.1. aus Phosphinigsäure-amiden	275
2.2. aus Thiophosphinigsäuren	276
3. aus Thiophosphinsäure-halogeniden	276
4. aus Thiophosphinsäuren durch Umwandlung in den organischen Resten ..	277
B. Umwandlung	277
β_{13}) gemischte Amide aus Thiophosphinsäuren mit elementorganischen Säuren	277
A. Herstellung	277
β_{14}) Thiophosphinsäure-acylamide bzw. -sulfonylamide	278
A. Herstellung	278
1. aus Thiophosphinsäure-halogeniden	278
2. aus Thiophosphinsäure-amiden	278
γ) Selenophosphinsäuren und deren Derivate	279
γ_1) Selenophosphinsäuren	279
A. Herstellung	279
B. Umwandlung	279
γ_2) Selenophosphinsäure-halogenide	279
A. Herstellung	279
B. Umwandlung	280
γ_3) Selenophosphinsäure-ester	280
A. Herstellung	280
1. durch Oxidation	280
1.1. von Phosphinigen Säuren und deren Derivate	280
1.1.1. von Phosphinigsäure-halogeniden	280
1.1.2. von Phosphinigsäure-estern	281
1.2. von sek. Phosphanen bzw. Diphosphan-bis-oxiden	281
2. aus Phosphinsäure-halogeniden	281
3. aus Selenophosphinsäuren und deren Derivate	281
3.1. aus Selenophosphinsäuren	281
3.2. aus Selenophosphinsäure-halogeniden	282
3.3. aus Selenophosphinsäure-estern	282
γ_4) Thioselenophosphinsäuren	283
A. Herstellung	283
1. durch Oxidation von Diphosphan-bis-sulfiden	283
2. aus Thiophosphinsäure-halogeniden	283
3. aus Selenophosphinsäure-halogeniden	283
B. Umwandlung	284
γ_5) Thioselenophosphinsäure-ester	284
A. Herstellung	284
1. durch Oxidation	284
2. aus Selenophosphinsäuren und deren Derivate	284
2.1. aus Selenophosphinsäure-halogeniden	284
2.2. aus Thioselenophosphinsäuren	285
γ_6) Bis-[thiophosphinyl]-diselenane	285
A. Herstellung	285

γ_7) Diselenophosphinsäuren	285
A. Herstellung	285
B. Umwandlung	285
γ_8) Diselenophosphinsäure-Anhydride	286
A. Herstellung	286
γ_9) Diselenophosphinsäure-ester	286
A. Herstellung	286
γ_{10}) Selenophosphinsäure-amide	286
A. Herstellung	286
1. durch Oxidation	286
2. aus Selenophosphinsäure-halogeniden	287
γ_{11}) Selenophosphinsäure-azide	287
A. Herstellung	287
δ) Iminophosphinsäuren und deren Derivate	288
δ_1) Phosphinsäure-halogenid-imide	288
A. Herstellung	288
1. durch Oxidation von Phosphinigsäure-halogeniden	288
2. aus Orthophosphinsäure-trihalogeniden (Trihalogenphosphorane)	288
δ_2) Phosphinsäure-halogenid-imide mit N-Acyl-, Sulfonyl-, Phosphoryl-Gruppen bzw. elementorganischen Säuregruppen	289
A. Herstellung	289
1. durch Oxidation	289
1.1. aus Phosphinigsäure-halogeniden	289
1.2. aus Phosphinigsäure-(organoelement-amiden)	290
2. aus Orthophosphinsäure-trihalogeniden	290
B. Umwandlung	291
δ_3) Phosphinsäure-ester-imide	291
A. Herstellung	291
1. durch Oxidation von Phosphinigsäure-estern	291
2. aus Phosphinsäuren und deren Derivaten	291
2.1. aus Phosphinsäure-amiden	291
2.2. aus Orthophosphinsäure-trihalogeniden	291
3. durch Spaltung tert. Phosphan-imide	292
δ_4) Phosphinsäure-ester-imide mit N-Sulfonyl(Acyl)- oder Organo-element-Gruppen	292
A. Herstellung	
1. durch Oxidation von Phosphinigsäure-estern	292
2. aus Phosphinsäure-amiden	293
3. aus Phosphinsäure-chlorid-sulfonylimiden	293
δ_5) Thiophosphinsäure-imide	293
A. Herstellung	293
1. durch Aufbaureaktion	293
2. aus Thiophosphinsäure-amiden	294

δ_6) Phosphinsäure-amid-imide	294
A. Herstellung	294
1. durch Oxidation von Phosphinigsäure-amiden	294
2. aus Orthophosphinsäure-trihalogeniden	295
3. aus Phosphinsäure-amid-imiden durch Umwandlung in den organischen Resten	295
B. Umwandlung	295
δ_7) Phosphinsäure-amid-(organoelement-imide) bzw. -acylimid-amide	297
A. Herstellung	297
1. durch Aufbaureaktion aus Amino-imino-phosphanen	297
2. durch Oxidation von Phosphinigsäure-amiden	297
δ_8) Phosphinsäure-azid-imide	297
A. Herstellung	297
δ_9) Phosphinsäure-nitride	297
A. Herstellung	297
1. durch Oxidation	297
1.1. aus Phosphinigsäure-halogeniden	297
1.2. aus Phosphinigsäure-imiden	298
2. aus Phosphinsäuren-Derivaten	299
2.1. aus Phosphinsäure-amiden	299
2.2. aus Thiophosphinsäure-amiden	299
2.3. aus Phosphinsäure-amid-imiden	299
e) Phosphonsäuren und ihre Derivate (bearbeitet von B. GALLENKAMP, W. HOFER, B.-W. KRÜGER, F. MAURER u. T. PFISTER)	300
<i>α) Phosphonsäure und ihre Derivate mit einer $P=O$-Bindung</i>	300
<i>α_1) Phosphonsäuren</i>	300
A. Herstellung	300
1. durch Aufbaureaktionen	300
1.1. aus Unterphosphoriger Säure	300
1.2. aus Phosphorigsäure-Derivaten	301
1.2.1. mit Brom-arenen	301
1.2.2. mit Carbonyl-Verbindungen	301
1.2.3. mit Carbonyl-Verbindungen und Aminen	302
1.2.4. mit Carbonsäuren	305
1.2.5. mit Carbonsäure-amiden	307
1.2.6. mit Nitrilen	307
2. durch Oxidation	308
2.1. von prim. Phosphanen	308
2.2. aus Phosphonigsäure-Derivaten bzw. Phosphinsäuren	308
3. aus Phosphonsäure-Derivaten	309
3.1. aus Orthophosphonsäure-tetrahalogeniden	309
3.2. aus Phosphonsäure-dihalogeniden	310
3.3. aus Phosphonsäure-estern	310
3.3.1. aus Phosphonsäure-estern und Alkoxycarbonyl-alkanphos- phonsäure-estern	310
3.3.2. aus 1-Amino-alkanphosphonsäure-diestern	313
4. aus anderen Phosphonsäuren durch Umwandlung im Kohlenstoffgerüst ..	314
5. durch Abbau von Phosphinsäuren	314
B. Umwandlung	315

α_2) Phosphonsäure-monohalogenide	315
α_3) Kondensierte Phosphonsäuren (Anhydride, Pyroverbindungen)	316
A. Herstellung	316
1. durch Aufbaureaktionen	316
1.1. aus phosphoriger Säure	316
1.2. aus Phosphor(III)-chlorid	316
2. durch Substitutionsreaktionen	316
2.1. aus Phosphonsäuren	316
2.2. aus Phosphonsäure-dichloriden	317
2.3. aus Phosphonsäure-Anhydriden	317
α_4) Kondensationsprodukte aus Phosphonsäuren bzw. deren Derivaten und anderen Säuren	317
α_5) Phosphonsäure-monoester	317
A. Herstellung	317
1. aus Phosphorigsäure-Derivaten	318
2. aus Phosphinsäure-Derivaten durch Oxidation	319
3. aus Phosphonsäuren oder deren Derivaten	320
3.1. aus Phosphonsäuren	320
3.2. aus Phosphonsäure-dihalogeniden	321
3.3. aus Phosphonsäure-ester-halogeniden	321
3.4. aus Phosphonsäure-diestern	322
α_6) Thiophosphonsäure-mono-S-ester	323
α_7) Phosphonsäure-monoamide	323
A. Herstellung	323
1. aus Phosphorigsäure-diamiden	324
2. aus anderen Phosphonsäure-Derivaten	325
2.1. aus Phosphonsäure-dichloriden	325
2.2. aus cyclischen Phosphonsäure-diamiden	325
2.3. aus Phosphonsäure-amid-estern	325
α_8) Phosphonsäure-dihalogenide	326
A. Herstellung	326
1. durch Aufbaureaktionen	326
1.1. aus Phosphorigsäure-Derivaten	326
1.1.1. aus Phosphor(III)-halogeniden	326
1.1.2. aus Phosphorigsäure-alkylester-dihalogeniden	327
1.2. aus Phosphor(V)-chlorid	327
1.2.1. durch Addition an C,C-Mehrfachbindungen	327
1.2.2. mit Ether, Sulfanen und Carbonsäureestern	328
1.3. aus Phosphorylchlorid	330
2. durch Oxidationsreaktionen	330
3. aus anderen Phosphonsäure-Derivaten	331
3.1. aus Orthophosphonsäure-tetrahalogeniden	331
3.2. aus Phosphonsäure-diestern	331
3.3. aus Phosphonsäure-amiden oder -ester-halogeniden	332
3.4. aus Thiophosphonsäure-dichloriden	332
4. aus anderen Phosphonsäure-dichloriden	333
B. Umwandlung	333
α_9) Phosphonsäure-ester-halogenide	333
$\alpha\alpha_1$) Phosphonsäure-ester-fluoride	333

A. Herstellung	334
1. aus Phosphorigsäure-dialkylester-fluoriden	334
2. aus anderen Phosphonsäure-Derivaten	334
$\alpha\alpha_2$) Phosphonsäure-chlorid-ester	335
A. Herstellung	335
1. durch Aufbaureaktionen	335
1.1. aus Phosphor(III)-chlorid	335
1.2. aus Phosphorigsäure-dichlorid-estern	335
1.3. aus Phosphorigsäure-chlorid-diestern	335
2. aus Phosphonsäure-Derivaten	336
2.1. aus Phosphonsäure-monoestern	336
2.2. aus Phosphonsäure-diestern	336
2.3. aus Phosphonsäure-dichloriden	337
2.4. aus Orthophosphonsäure-ester-trihalogeniden	337
α_{10}) Thiophosphonsäure-S-ester-halogenide	338
α_{11}) Phosphonsäure-amid-halogenide	338
$\alpha\alpha_1$) Phosphonsäure-amid (bzw. organoamid)-halogenide	338
A. Herstellung	338
1. aus Phosphonigsäure-Derivaten	338
2. aus Phosphonsäure-Derivaten	339
2.1. aus Phosphonsäure-dihalogeniden	339
2.2. aus Phosphonsäure-dichlorid-imiden	339
$\alpha\alpha_2$) Phosphonsäure-acylamid-halogenide und weitere Phosphonsäure-halogenide mit zusätzlicher P-N-Bindung	340
A. Herstellung	340
1. aus Phosphorigsäure-Derivaten	340
2. aus Phosphonsäure-Derivaten	340
2.1. aus Orthophosphonsäure-tetrahalogeniden	340
2.2. aus Phosphonsäure-dihalogeniden	341
2.3. aus Phosphonsäure-ester-isocyanaten	341
3. aus anderen Phosphonsäure-halogenid-isocyanaten	342
4. aus Phosphonsäure-azid-chloriden	342
α_{12}) Pyrophosphonsäure-diester	343
A. Herstellung	343
1. aus Tetraphosphorhexoxid	343
2. aus Phosphonsäure-Derivaten	343
2.1. aus Phosphonsäure-dichloriden	343
2.2. aus Phosphonsäure-amid-estern bzw. -chlorid-estern	343
2.3. aus Phosphonsäure-ester-isothiocyanaten	344
3. aus Pyrophosphonsäuren	344
α_{13}) Thiophosphonsäure-S-ester-Anhydride	344
α_{14}) Phosphonsäure-diester	345
$\alpha\alpha_1$) Phosphonsäure-diorganoester	345
A. Herstellung	345
1. durch Aufbaureaktionen	345
1.1. aus Phosphorsäure-chlorid-diestern bzw. -triestern	345
1.2. aus Phosphorigsäure bzw. Phosphorigsäure-trichlorid	347
1.3. aus Phosphorigsäure-diestern	347
1.3.1. mit organischen Halogen-Verbindungen	347

1.3.2. mit anderen Alkylierungsmitteln	349
1.3.3. mit Carbonsäure-chloriden	350
1.3.4. mit Acetalen bzw. Orthoestern	350
1.3.5. durch Addition an Aziridine	350
1.3.6. durch Addition an Mehrfachbindungen	351
1.3.6.1. an C,C-Mehrfachbindungen	351
1.3.6.1.1. radikalische	351
1.3.6.1.2. ionische	353
1.3.6.1.3. an aktivierte Arene	355
1.3.6.2. an C=O-Doppelbindungen	356
1.3.6.3. an C,N-Mehrfachbindungen	360
1.3.6.4. an Isocyanate	363
1.4. aus Phosphorigsäure-chlorid-dialkylestern	364
1.5. aus O-Acyl-phosphorigsäure-diestern	365
1.6. aus Phosphorigsäure-amid-diestern	366
1.7. aus Phosphorigsäure-triestern	366
1.7.1. durch Alkylierung	366
1.7.2. mit Vinylhalogeniden oder anderen aktivierten Alkenen	369
1.7.3. mit 1-Alkinyhalogeniden	373
1.7.4. mit Arylhalogeniden und anderen Arylierungsmitteln	373
1.7.5. mit Carbonsäure- bzw. Kohlensäure-Derivaten	374
1.7.6. durch Addition	377
1.7.7. durch Isomerisierung	380
2. durch Oxidationsreaktionen	381
2.1. aus Phosphonigsäure-monoestern	381
2.2. aus Phosphonigsäure-diestern	382
3. durch Substitutionsreaktionen	382
3.1. aus Orthophosphonsäure-tetrahalogeniden	382
3.2. aus Phosphonsäuren bzw. Phosphonsäure-monoestern	382
3.3. aus Phosphonsäure-Anhydriden	383
3.4. aus Phosphonsäure-dichloriden bzw. -chlorid-estern	383
3.5. aus Phosphonsäure-diestern	385
3.6. aus Phosphonsäure-amid-estern	385
3.7. aus Thiophosphonsäure-O,O-diestern	386
B. Umwandlung	386
$\alpha\alpha_2$) Phosphonsäure-elementester	386
α_{15}) Thiophosphonsäure-O,S-diester	388
$\alpha\alpha_1$) Thiophosphonsäure-O,S-diorganoester	388
A. Herstellung	388
1. durch Aufbaureaktionen aus Thiophosphorigsäure-O,O,S-triestern ..	388
2. durch Substitutionsreaktionen	389
2.1. aus Thiophosphonsäure-O-Anhydriden	389
2.2. aus Thiophosphonsäure-O-monoestern	389
2.2.1. durch Alkylierung	389
2.2.2. durch Addition an Mehrfachbindungen	390
2.3. aus Phosphonsäure-ester-halogeniden	391
2.4. aus Thiophosphonsäure-chlorid-S-estern	391
2.5. aus Thiophosphonsäure-O,O-diestern	392
3. durch Oxidationsreaktionen	392
3.1. aus Phosphonigsäure-O-monoestern	392
3.2. aus Phosphonigsäure-dialkylestern	393
3.3. aus Alkanthiophosphonigsäure-O,S-diestern	393
$\alpha\alpha_2$) Thiophosphonsäure-S-elementester-O-ester	393

α_{16}) Phosphonsäure-amid-ester	394
$\alpha\alpha_1$) Phosphonsäure-amid-ester bzw. -alkyl(aryl)amid-ester	394
A. Herstellung	394
1. durch Aufbaureaktionen	394
1.1. aus Phosphorigsäure-amid-monoestern	394
1.2. aus Phosphorigsäure-chlorid-diamiden	394
1.3. aus O-Acetyl-phosphorigsäure-alkylester-amiden	395
1.4. aus Phosphorigsäure-amid-diestern	395
1.4.1. mit Alkyl- bzw. Acylhalogeniden	395
1.4.2. mit Carbonsäure-estern	396
1.4.3. mit Acrylsäure-anilid durch Addition	397
1.4.4. durch Umlagerung	397
1.4.5. durch hydrolytische Cyclisierung	398
2. durch Oxidationsreaktionen	398
2.1. aus Phosphonigsäure-amid-estern	398
2.2. aus Phosphinsäure-Derivaten	398
3. durch Substitutionsreaktionen	399
3.1. aus Phosphonsäure-dihalogeniden	399
3.2. aus Phosphonsäure-chlorid-estern	400
3.3. aus Phosphonsäure-amid-chloriden	400
3.4. aus Phosphonsäure-diestern	400
3.5. aus Phosphonsäure-diamiden	401
3.6. aus Phosphonsäure-amid-estern durch Umamidierung	401
3.7. aus Phosphonsäure-diester-imiden	402
B. Umwandlung	402
$\alpha\alpha_2$) Phosphonsäure-acylamid-ester und -ester-isocyanate	403
A. Herstellung	403
1. durch Aufbaureaktionen	403
1.1. aus Phosphorigsäure-acylamid-diestern- bzw. -diester-	
isocyanaten	403
1.2. aus Phosphorigsäure-triarylestern	404
2. durch Substitutionsreaktionen	404
2.1. aus Phosphonsäure-chlorid-estern	404
2.2. aus Phosphonsäure-acylimiden-dichlorid	405
3. aus Phosphonigsäure-estern und N-Chlor-succinimid	405
$\alpha\alpha_3$) Phosphonsäure-ester-sulfonylamide	405
$\alpha\alpha_4$) Phosphonsäure-ester-hydrazide	406
α_{17}) Dithiophosphonsäure-S,S-diester	407
A. Herstellung	407
1. durch Aufbaureaktionen	407
1.1. aus Phosphor(III)-chlorid	407
1.2. aus Dithiophosphorigsäure-S,S-dialkylestern	407
1.3. aus Phosphorigsäure-O,S,S-triestern	407
2. durch Oxidationsreaktionen	408
3. durch Substitutionsreaktionen	408
3.1. aus Dithiophosphonsäure-S-monoestern	408
3.2. aus Phosphonsäure-dichloriden	408
3.3. aus Thiophosphonsäure-chlorid-S-estern	409
α_{18}) Thiophosphonsäure-amid-S-ester	409
A. Herstellung	409
1. durch Oxidationsreaktionen	409

2. durch Substitutionsreaktionen	410
2.1. aus Thiophosphonsäure-monoamiden	410
2.2. aus Phosphonsäure-dichloriden	410
2.3. aus Thiophosphonsäure-chlorid-S-estern	410
2.4. aus Phosphonsäure-amid-chloriden	410
3. durch Umalkylierung aus Thiophosphonsäure-amid-O-estern	411
α_{19}) Phosphonsäure-diamide	411
A. Herstellung	411
1. durch Aufbaureaktionen	411
1.1. aus Phosphorigsäure-Derivaten	411
1.1.1. aus Phosphorigsäure-diamiden	411
1.1.2. aus Phosphorigsäure-diamid-estern	413
1.1.3. aus Phosphorigsäure-triamiden	414
1.2. aus Phosphorsäure-Derivaten	415
1.2.1. aus Phosphorylchlorid	415
1.2.2. aus Phosphorsäure-chlorid-diamiden	415
1.2.3. aus Phosphorsäure-diamid-estern	415
2. durch Oxidation von Phosphonigsäure-diamiden	416
3. durch Substitutionsreaktionen	416
3.1. aus Phosphonsäure-dichloriden	416
3.2. aus Phosphonsäure-amid-chloriden	417
3.3. aus Phosphonsäure-diamiden	417
4. aus Phosphonium-Salzen	417
α_{20}) Phosphonsäure-bis-[isocyanate], -bis-[isothiocyanate], -amid-isocyanate, -bis-[ureide] und -azide	418
β) Phosphonsäure-Derivate mit einer P = S-Doppelbindung	419
β_1) Thiophosphonsäuren	419
A. Herstellung	419
1. durch Aufbaureaktion	419
2. aus Phosphonigsäure-Derivaten	419
3. aus Thiophosphonsäure-dichloriden bzw. -diamiden	419
β_2) Dithiophosphonsäure-monohalogenide	420
β_3) Thio- und Dithiophosphonsäure-Anhydride	420
A. Herstellung	420
B. Umwandlung	421
β_4) Thiophosphonsäure-O-monoester	422
A. Herstellung	422
1. durch Oxidation	422
2. durch Substitution	422
2.1. aus Phosphonsäure-dichloriden	422
2.2. aus Thiophosphonsäure-dichloriden	422
2.3. aus Thiophosphonsäure-chlorid-O-estern	423
2.4. aus Thiophosphonsäure-O,O-diestern	423
2.5. aus Thiophosphonsäure-Anhydriden	423
B. Umwandlung	423
β_5) Dithiophosphonsäure-O-monoester	424
A. Herstellung	424
1. aus Thiophosphonsäure-dichloriden	424

2. aus Dithiophosphonsäure-Anhydriden	424
3. aus Tetraalkyl-tetraphosphetanen	425
β_6) Trithiophosphonsäure-S-monoester	425
β_7) Thio- und Dithiophosphonsäure-monoamide	425
$\beta\beta_1$) offenkettige	425
A. Herstellung	425
1. aus Thiophosphonsäure-amid-chloriden	425
2. aus Thiophosphonsäure-Anhydriden	426
3. aus Thiophosphonsäure-O-alkylester-amiden	426
$\beta\beta_2$) cyclische	426
β_8) Thiophosphonsäure-dihalogenide	427
A. Herstellung	427
1. durch Aufbaureaktionen	427
1.1. aus Phosphor(III)-chlorid bzw. Thiophosphorigsäure-	
dichlorid-S-estern	427
1.2. aus Thiophosphorsäure-trichlorid	428
1.3. aus Phosphor(V)-sulfid	429
2. aus Phosphonigsäure-dihalogeniden	429
3. aus Phosphonsäure-Derivaten	429
3.1. aus Orthophosphonsäure-tetrachloriden	429
3.2. aus Thiophosphonsäure-Anhydriden	430
3.3. aus Thiophosphonsäure-halogeniden	430
β_9) Thiophosphonsäure-O-ester-halogenide	431
A. Herstellung	431
1. durch Aufbaureaktionen	431
2. durch Oxidationsreaktionen	431
3. durch Substitutionsreaktionen	431
3.1. aus Thiophosphonsäure-dichloriden	431
3.2. aus Thiophosphorsäure-O-monoestern	432
3.3. aus Dithiophosphonsäure-O-monoestern	432
β_{10}) Dithiophosphonsäure-ester-halogenide	433
A. Herstellung	433
1. durch Oxidation	433
1.1. aus Phosphonigsäure-dichloriden	433
1.2. aus Thiophosphonigsäure-chlorid-estern	433
2. durch Substitution	434
2.1. aus Thiophosphonsäure-dichloriden	434
2.2. aus Dithiophosphonsäure-Anhydriden	434
β_{11}) Thiophosphonsäure-amid-halogenide	435
$\beta\beta_1$) Thiophosphonsäure-halogenid-organoamide	435
A. Herstellung	435
1. aus Phosphonigsäure-amid-halogeniden	435
2. aus Thiophosphonsäure-dihalogeniden	435
3. aus Phosphonsäure-amid-halogeniden	436
$\beta\beta_2$) Thiophosphonsäure-fluorid-isocyanate bzw. -fluorid-hydrazide	436
β_{12}) Dithiophosphonsäure-amide	436
β_{13}) Symmetrische Thiophosphonsäure-anhydrid- bzw. -pyro-Derivate	437
$\beta\beta_1$) Thiophosphonsäure-O-ester-O-Anhydride	437

$\beta\beta_2$) Dithiophosphonsäure-O-ester-S-Anhydride bzw. -fluorid-S-Anhydride ..	437
$\beta\beta_3$) Dithiophosphonsäure-S-ester-O-Anhydride bzw. Trithiophosphonsäure- ester-Anhydride	438
β_{14}) Kondensationsprodukte aus Thiophosphonsäure-Derivaten und anderen Säure-Derivaten	438
$\beta\beta_1$) Phosphonsäure-ester-Thiophosphonsäure-O-ester-Anhydride	438
$\beta\beta_2$) Thiophosphonsäure-O- bzw. -S-säure-Anhydride	439
β_{15}) Thiophosphonsäure-O,O-diester	440
$\beta\beta_1$) Thiophosphonsäure-O,O-diorganoester	440
A. Herstellung	
1. durch Aufbaureaktionen	440
1.1. aus Thiophosphorigsäure-O,O-diestern	440
1.1.1. durch Alkylierung bzw. Arylierung	440
1.1.2. durch Addition an C,C-Mehrfachbindungen	441
1.1.3. durch Addition an Carbonyl-Verbindungen	442
1.2. aus Thiophosphorsäure-chlorid-O,O-diestern	442
2. durch Oxidationsreaktionen	443
3. durch Substitutionsreaktionen	443
3.1. aus Thiophosphonsäure-dichloriden bzw. Thiophosphonsäure- chlorid-O-estern	443
3.2. aus Thiophosphonsäure-O,O-diestern durch Umesterung	447
B. Umwandlung	448
$\beta\beta_2$) Thiophosphonsäure-O-ester-O-N-ester	448
β_{16}) Dithiophosphonsäure-O,S-diester	449
$\beta\beta_1$) Dithiophosphonsäure-O,S-dialkylester	449
A. Herstellung	449
1. durch Oxidation	449
2. durch Substitution	450
2.1. aus Thiophosphonsäure-chlorid-O-estern	450
2.2. aus Dithiophosphonsäure-chlorid-S-estern	450
2.3. aus Dithiophosphonsäure-O-monoestern	450
2.3.1. durch S-Alkylierung	450
2.3.2. durch Addition an Mehrfachbindungen	454
2.4. aus Dithiophosphonsäure-Anhydriden	455
2.5. aus Thiophosphonsäure-O,S-diestern	457
$\beta\beta_2$) Dithiophosphonsäure-O-elementester-S-ester	457
$\beta\beta_3$) Dithiophosphonsäure-S-elementester-O-ester	457
i_1) Dithiophosphonsäure-O-ester-S-stannylester	457
i_2) Dithiophosphonsäure-O-ester-S-N-ester	458
i_3) Dithiophosphonsäure-O-ester-S-Cl-ester	458
β_{17}) Trithiophosphonsäure-diester	458
A. Herstellung	458
1. durch Aufbaureaktionen	458
2. durch Oxidationsreaktionen	459
3. durch Substitutionsreaktionen	459
3.1. aus Thiophosphonsäure-dichloriden	459
3.2. aus Dithiophosphonsäure-chlorid-estern	460
3.3. aus Trithiophosphonsäure-monoestern	461
3.4. aus Dithiophosphonsäure-Anhydriden	461

β_{18}) Thiophosphonsäure-amid-O-ester	462
$\beta\beta_1$) Thiophosphonsäure-alkyl(aryl)amid-O-ester	462
A. Herstellung	462
1. durch Oxidation	462
2. durch Substitution	463
2.1. aus Thiophosphonsäure-dichloriden	463
2.2. aus Thiophosphonsäure-chlorid-O-estern	463
2.3. aus Dithiophosphonsäure-Anhydriden	466
2.4. aus Thiophosphonsäure-amid-chloriden	466
2.5. aus Thiophosphonsäure-diamiden	467
$\beta\beta_2$) Thiophosphonsäure-O-acylester-amide	467
$\beta\beta_3$) Thiophosphonsäure-cyanamid-O-ester, -amidid-O-ester bzw. -O-ester-guanidide	467
$\beta\beta_4$) Thiophosphonsäure-O-ester-isothiocyanate	467
$\beta\beta_5$) Thiophosphonsäure-O-ester-hydrazide bzw. -(O-alkyl-hydroxylamid)-O- ester	468
$\beta\beta_6$) Thiophosphonsäure-O-ester-sulfonamide	468
β_{19}) Dithiophosphonsäure-amid-ester	468
$\beta\beta_1$) Dithiophosphonsäure-alkyl(aryl)amid-ester	468
A. Herstellung	468
1. durch Oxidation	468
2. durch Substitution	469
2.1. aus Thiophosphonsäure-dichloriden	469
2.2. aus Dithiophosphonsäure-chlorid-estern	469
2.3. aus Thiophosphonsäure-amid-chloriden	470
2.4. aus Dithiophosphonsäure-amiden	470
$\beta\beta_2$) Dithiophosphonsäure-acylamid-ester	470
$\beta\beta_3$) Dithiophosphonsäure-ester-hydrazide	471
$\beta\beta_4$) Dithiophosphonsäure-amid-trialkylstannylester	471
β_{20}) Thiophosphonsäure-diamide	471
$\beta\beta_1$) Thiophosphonsäure-bis-[alkyl(aryl)-amide]	471
A. Herstellung	471
1. durch Aufbaureaktionen	471
1.1. aus Thiophosphorigsäure-diamiden	471
1.2. aus Phosphorigsäure-chlorid-diamiden	472
2. durch Oxidationsreaktionen	472
3. durch Substitutionsreaktionen	472
3.1. aus Thiophosphonsäure-dichloriden	472
3.2. aus Thiophosphonsäure-amid-chloriden	473
3.3. aus Thiophosphonsäure-diamiden	473
$\beta\beta_2$) Thiophosphonsäure-bis-[acylamide]	474
$\beta\beta_3$) Thiophosphonsäure-bis-[hydrazide] bzw. -amid-hydrazide	474
$\beta\beta_4$) Thiophosphonsäure-diazide	475
$\beta\beta_5$) Thiophosphonsäure-bis-[arylsulfonylamide]	475
$\beta\beta_6$) 1,3,2,4-Diazadiphosphetan-2,4-bis-sulfide	476
γ) Iminophosphonsäuren und deren Derivate	476
γ_1) Phosphonsäure-dihalogenid-imide	476
γ_2) Phosphonsäure-diester-imide	478
A. Herstellung	478
1. aus Phosphorigsäure-amid-diestern	478

1.1. mit aktivierten Alkenen	478
1.2. mit Carbonyl-Verbindungen	478
1.3. mit Iminen	479
1.4. mit Isothiocyanaten	479
2. Phosphonigsäure-diester durch Oxidation	480
3. aus Phosphonsäure-dichlorid-imiden	480
γ_3) Phosphonsäure-amid-ester-imide	481
γ_4) Thio-phosphonsäure-amid-S-ester-imide	482
γ_5) Phosphonsäure-diamid-imide	482
A. Herstellung	482
1. durch Aufbaureaktionen	482
2. durch Oxidationsreaktionen	482
3. durch Substitutionsreaktionen	483
δ) Selenhaltige Phosphonsäure-Derivate	483
δ_1) Selenophosphonsäure-monoester	483
δ_2) Selenophosphonsäure-dihalogenide	484
δ_3) Selenophosphonsäure-amid-chloride	484
δ_4) Selenophosphonsäure-O-ester-Anhydride	484
δ_5) Selenophosphonsäure-O,O-diester	485
δ_6) Selenophosphonsäure-O,Se-diester	485
δ_7) Thioselenophosphonsäure-amid-S-ester	486
δ_8) Selenophosphonsäure-diamide	486
f) Phosphorsäure-Derivate der Phosphonsäure	
(bearbeitet von B. GALLENKAMP, W. HOFER, B.-W. KRÜGER, F. MAURER u. T. PFISTER)	487
α) Verbindungen mit einer P = O-Doppelbindung	487
α_1) Derivate gemischter Anhydride aus Phosphorsäure und phosphorfreien Säuren ..	487
$\alpha\alpha_1$) O-Monoacyl-phosphorsäuren	487
$\alpha\alpha_2$) O-Acyl-phosphorsäure-monoester	488
$\alpha\alpha_3$) O-Acyl-phosphorsäure-diester	488
A. Herstellung	488
1. aus Phosphorsäure-diester-halogeniden bzw. Cyanphosphorsäure-	
diestern	488
2. aus Phosphorsäure-dialkylester-trialkylstannylestern	489
3. aus Phosphorsäure-amid-diestern	489
$\alpha\alpha_4$) O-Diacyl-phosphorsäuren	489
$\alpha\alpha_5$) O-Acyl-phosphorsäure-dihalogenide	490
A. Herstellung	490
B. Umwandlung	490
α_2) Phosphorsäure-monoester	491
A. Herstellung	491
1. aus Phosphorsäure-Derivaten	491
1.1. aus Orthophosphorsäure	491
1.2. aus Phosphorsäure-dichlorid-estern	491
1.3. aus Phosphorsäure-chlorid-diestern	492
1.4. aus Phosphorsäure-diestern bzw. -triestern	492
1.5. aus Thiophosphorsäure-O,S-diestern bzw. Dithio-	
phosphorsäure-O,S,S-triestern	494
2. durch Oxidation	494
3. durch Umesterung von Phosphorsäure-monoestern	495
α_3) Thiophosphorsäure-S-monoester	495

α_4) Phosphorsäure-monoamide	495
$\alpha\alpha_1$) Phosphorsäure-mono-(organoamide)	495
$\alpha\alpha_2$) Phosphorsäure-mono-(acylamide)	496
α_5) Phosphorsäure-anhydrid-monoester	497
α_6) Phosphorsäure-monoester-halogenide	497
α_7) Thiophosphorsäure-S-ester-halogenide	497
α_8) Dithiophosphorsäure-S-ester-halogenide	498
α_9) Phosphorsäure-amid-halogenide	498
α_{10}) Phosphorsäure-diester	498
A. Herstellung	498
1. aus Phosphorsäure-diestern	498
2. aus unterphosphoriger Säure	499
3. aus Phosphorsäure oder deren Derivaten	499
3.1. aus Phosphorsäure	499
3.2. aus Phosphorsäure-monoestern	500
3.3. aus Pyrophosphorsäure-estern	500
3.4. aus „aktivierten“ Phosphorsäure-estern	501
3.5. aus Phosphorsäure-ester-halogeniden bzw. Phosphoryl- halogeniden	502
3.6. aus Phosphorsäure-triestern	503
3.6.1. durch Hydrolyse und Acidolyse	503
3.6.2. durch Spaltung mit Neutralsalzen	504
3.6.3. durch Spaltung mit Aminen oder Phosphanen	504
3.6.4. durch Hydrogenolyse	506
3.6.5. durch Elektrolyse	506
3.7. aus Phosphorsäure-amid-estern	507
α_{11}) Thiophosphorsäure-O,S-diester	508
A. Herstellung	508
1. aus Phosphorsäure-monoestern	508
2. aus Thiophosphorsäure-O-monoestern	508
3. aus Thiophosphorsäure-O,O,S-triestern	509
4. aus Thiophosphorsäure-O,O,O-triestern	509
α_{12}) Dithiophosphorsäure-S,S-diester	510
A. Herstellung	510
1. aus Phosphorsäure-dichlorid-estern	510
2. aus Dithiophosphorsäure-O,O,S-trialkylestern	511
α_{13}) Phosphorsäure-amid-ester	511
$\alpha\alpha_1$) Phosphorsäure-alkyl(aryl)amid-ester	511
A. Herstellung	511
1. aus Phosphorsäure-O,O-diestern	511
2. aus Thiophosphorsäure-O-arylester-S-pyridylestern	512
3. aus Phosphorsäure-dichlorid-O-estern	512
4. aus Thiophosphorsäure-amid-O,S-diestern	512
5. aus Phosphorsäure-amid-diestern	513
5.1. durch Hydrolyse	513
5.2. mit tert. Aminen	514
6. aus Phosphorsäure-diamid-estern	514
$\alpha\alpha_2$) Phosphorsäure-acylamid-monoester- bzw. -monoester-sulfonylamide	515
A. Herstellung	515
1. aus Phosphorsäure-dichlorid-isocyanaten	515
2. aus Phosphorsäure-dichlorid-ester-imiden bzw. -amid-diestern	515

$\alpha\alpha_3$) Phosphorsäure-monoester-hydrazide, -hydroxylamide bzw. -azid-monoester	516
α_{14}) Thiophosphorsäure-amid-S-ester	517
α_{15}) Phosphorsäure-diamide	517
A. Herstellung	517
1. aus Phosphorsäure-chlorid-diamiden	517
2. aus Thiophosphorsäure-amid-O,O-dialkylestern bzw. -O-alkyl-ester-amid-chloriden	518
α_{16}) Phosphorsäure-dihalogenid-ester	519
$\alpha\alpha_1$) Phosphorsäure-difluorid-ester bzw. -chlorid-ester-fluoride	519
$\alpha\alpha_2$) Phosphorsäure-dichlorid-ester	520
A. Herstellung	520
1. aus Phosphor(III)-chlorid	520
2. aus Phosphorsäure-Derivaten	520
2.1. aus Phosphorylchlorid	520
2.2. aus Phosphorsäure-dichlorid-estern	522
2.3. aus Phosphorsäure-trialkylestern	522
2.4. aus Phosphorsäure-monoestern	522
3. aus Phosphor(V)-chlorid	522
$\alpha\alpha_3$) Phosphorsäure-dihalogenid-silylester	523
α_{17}) Thiophosphorsäure-dihalogenid-S-ester	524
$\alpha\alpha_1$) Thiophosphorsäure-difluorid-S-ester	524
$\alpha\alpha_2$) Thiophosphorsäure-dichlorid-S-ester	525
A. Herstellung	525
1. aus Phosphorsäure-Derivaten	525
1.1. aus Phosphor(III)-chlorid	525
1.2. aus Phosphorsäure-dichlorid-estern	525
2. aus Thiophosphorsäure-chlorid-O,S-diestern	526
3. aus Phosphorylchlorid	526
4. aus Thiophosphorsäure-dichlorid-O-estern	526
$\alpha\alpha_3$) Thiophosphorsäure-dichlorid-S-ester-S-oxide	526
α_{18}) Phosphorsäure-amid-dichloride	526
$\alpha\alpha_1$) Phosphorsäure-alkyl(aryl)amid-dichloride	527
A. Herstellung	527
1. aus Phosphoroxychlorid	527
2. aus Phosphor(V)-chlorid	527
3. aus Pyrophosphorsäure-tetrachlorid	528
$\alpha\alpha_2$) Phosphorsäure-(alkyl-trialkylsilyl-amid)-dichloride	528
$\alpha\alpha_3$) Phosphorsäure-acylamid-dichloride bzw. -dichlorid-sulfonylamide	529
$\alpha\alpha_4$) Phosphorsäure-dichlorid-isocyanat bzw. -isothiocyant	529
$\alpha\alpha_5$) Phosphorsäure-(alkoxycarbonyl- bzw. -aminocarbonyl-amid)-dichloride	530
$\alpha\alpha_6$) Phosphorsäure-dichlorid-(1-imino-alkylamide)	531
$\alpha\alpha_7$) Phosphorsäure-alkylidenamid-dichloride	531
$\alpha\alpha_8$) Bis-[dihalogenphosphoryl]- bzw. Dialkoxylphosphoryl-dihalogen-phosphoryl-amine	533
α_{19}) Phosphorsäure-diester-halogenide	535
$\alpha\alpha_1$) Phosphorsäure-bis-[organoester]-halogenide	535
A. Herstellung	535

1. durch Substitution	535
1.1. aus Phosphorsäure-diestern	535
1.2. aus Phosphorsäure-trihalogeniden bzw. -dihalogenid-estern	535
1.3. aus Phosphorsäure-triestern	537
1.4. aus Thiophosphorsäure-O,O,S-triestern bzw. -O,O-diestern ...	537
1.5. aus Phosphorsäure-amid-diestern	538
2. durch Oxidation	539
2.1. aus Thiophosphorsäure-O,O,O-triestern	539
2.2. aus Phosphorigsäure-diestern bzw. -triestern	539
3. durch Abbaureaktion von Trichlormethanphosphonsäure-dialkyl- estern	541
$\alpha\alpha_2$) Phosphorsäure-disilylester-halogenide	541
α_{20}) Thiophosphorsäure-chlorid-O,S-diester	542
A. Herstellung	542
1. aus Phosphorigsäure-Derivaten	542
1.1. aus Phosphorigsäure-chlorid-diestern	542
1.2. aus Phosphorigsäure-dichlorid-estern	542
1.3. aus Phosphor(III)-chlorid	542
2. aus Phosphorsäure-Derivaten	543
α_{21}) Phosphorsäure-amid-ester-halogenide	543
$\alpha\alpha_1$) Phosphorsäure-amid-ester-fluoride	543
A. Herstellung	543
1. durch Substitution	543
2. durch Oxidation	544
$\alpha\alpha_2$) Phosphorsäure-amid-chlorid-ester	544
A. Herstellung	544
1. durch Substitution	544
1.1. aus Phosphorylchlorid	544
1.2. aus Phosphorsäure-amid-dichloriden	545
1.3. aus Phosphorsäure-dichlorid-estern	545
1.4. aus Phosphorsäure-amid-diestern bzw. -triamiden	546
2. durch Oxidation	546
$\alpha\alpha_3$) Phosphorsäure-ester-halogenid-sulfonylamide bzw. -silylamide	547
$\alpha\alpha_4$) Phosphorsäure-acylamid-chlorid-ester	547
$\alpha\alpha_5$) Phosphorsäure-ester-halogenid-isocyanate bzw. -isothiocyante	548
i_1) Phosphorsäure-ester-fluorid-isocyanate bzw. -isothiocyante	548
i_2) Phosphorsäure-chlorid- (bzw. bromid)-ester-isocyanate	548
$\alpha\alpha_6$) Phosphorsäure-[alkoxycarbonyl- (bzw. aminocarbonyl- bzw. amino-thio- carbonyl)-amid]-ester-halogenide	550
$\alpha\alpha_7$) Phosphorsäure-alkylidenamid-ester-halogenide	550
$\alpha\alpha_8$) Phosphorsäure-(1-alkoxy-alkylidenamid)-alkylester-halogenide	551
$\alpha\alpha_9$) Phosphorsäure-ester-halogenid-(phosphorylamide)	551
α_{22}) Dithiophosphorsäure-S,S-diester-halogenide	552
$\alpha\alpha_1$) Dithiophosphorsäure-S,S-diester-fluoride	552
$\alpha\alpha_2$) Dithiophosphorsäure-chlorid-S,S-diester	552
A. Herstellung	552
1. durch Aufbaureaktionen	552
2. durch Oxidationsreaktionen	553
α_{23}) Thiophosphorsäure-amid-S-ester-halogenide	553

α_{24}) Phosphorsäure-diamid-halogenide	554
$\alpha\alpha_1$) Phosphorsäure-diamid-fluoride	554
A. Herstellung	554
1. aus Phosphorsäure-amid-difluoriden	554
2. aus Phosphorsäure-chlorid-diamiden	554
3. aus Phosphorsäure-triamiden	555
$\alpha\alpha_2$) Phosphorsäure-chlorid-diamide	555
A. Herstellung	555
1. aus Phosphorsäure-Derivaten	555
2. aus Phosphorsäure-Derivaten	556
$\alpha\alpha_3$) Phosphorsäure-amid-chlorid-sulfonylamide	557
$\alpha\alpha_4$) Phosphorsäure-amid-chlorid-isocyanate	557
$\alpha\alpha_5$) Phosphorsäure-bis-[isocyanat]- bzw. bis-[isothiocyanat]-halogenide	558
$\alpha\alpha_6$) Phosphorsäure-bis-[alkoxycarbonyl- (bzw. aminocarbonyl)-amid]- halogenide	558
$\alpha\alpha_7$) Phosphorsäure-bis-[(aryloxy-chlor-methylen)- (bzw. -[dialkoxymethylen)- amid]-chloride	559
$\alpha\alpha_8$) 2,4-Dihalogen-1,3,2,4-diazadiphosphetidin-2,4-bis-oxide	560
α_{25}) Phosphorsäure-dianhydrid-ester	560
α_{26}) Phosphorsäure-anhydrid-ester	560
$\alpha\alpha_1$) Phosphorsäure-anhydrid-diester	560
A) Herstellung	560
1. aus zwei gleichen oder verschiedenen Phosphorsäure-monoestern ...	560
2. aus Phosphorsäure-mono- und -diestern	561
3. aus Phosphorsäure-monoestern und -amid-estern oder -ester- hydraziden	562
$\alpha\alpha_2$) Phosphorsäure-anhydrid-triester	562
$\alpha\alpha_3$) Phosphorsäure-anhydrid-tetraester	563
A. Herstellung	563
1. aus Tetraalkoxy-diphosphanen	563
2. aus Phosphorsäure-Derivaten	563
2.1. aus Phosphor(V)-oxid	563
2.2. aus Phosphorylchlorid	563
2.3. aus Pyrophosphorsäure-tetrachlorid	563
2.4. aus Phosphorsäure-diestern	564
2.5. aus Phosphorsäure-chlorid-diestern	565
2.6. aus Phosphorsäure-triestern	565
α_{27}) Thiophosphorsäure-S-anhydrid-tetraester	566
A. Herstellung	566
1. aus Phosphorsäure-diestern	566
2. aus S-Chlor-thiophosphorsäure-O,O-diestern	567
α_{28}) Dithiophosphorsäure-anhydrid-O,O,S,S-tetraester	567
α_{29}) Phosphorsäure-anhydrid-amid-ester	567
α_{30}) Phosphorsäure-anhydrid-tetraamide	568
α_{31}) Thiophosphorsäure-S-anhydrid-tetraamide	569
α_{32}) Phosphorsäure-triester	569
$\alpha\alpha_1$) Phosphorsäure-tris-[organoester]	569
A. Herstellung	569
1. aus anderen Phosphorsäure-Derivaten	569
1.1. aus Phosphorsäure-mono- bzw. -diestern	569

1.2. aus Phosphoroxychlorid	570
1.3. aus Phosphorsäure-diester-halogeniden	571
1.3.1. mit Alkoholen	571
1.3.2. mit Trialkylsilylthern	572
1.3.3. mit Phenolen	573
1.3.4. mit Hydroxy-hetarenen	574
1.3.5. mit Enolen	574
1.4. aus Phosphorsäure-amid-estern	575
1.5. aus Phosphorsäure-triestern durch Umesterung	576
2. durch Oxidation	577
2.1. aus Phosphorigsäure-dialkylestern	577
2.1.1. mit Phenolen und Tetrachlormethan	577
2.1.2. mit Carbonyl-Verbindungen	577
2.2. aus Phosphorigsäure-triestern	578
2.2.1. mit Oxidationsmitteln	578
2.2.2. durch Perkow-Reaktion mit α -Halogen-carbonyl-Verbindungen	579
2.2.3. mit 1,2-Dicarbonyl-Verbindungen	580
3. aus 1-Hydroxy-alkanphosphonsäure-estern	580
B. Umwandlung	581
$\alpha\alpha_2$) Phosphorsäure-diester-elementester	581
i_1) Phosphorsäure-dialkylester-perester	581
i_2) Phosphorsäure-aminoester-diester	581
A. Herstellung	581
1. durch Substitution	581
1.1. aus Phosphorsäure-chlorid-diestern	581
1.1.1. mit Hydroxylaminen	581
1.1.2. mit Oximen	582
1.2. aus Phosphorsäure-triestern mit Oximen	582
2. durch Oxidation	583
i_3) Phosphorsäure-ester-silylester bzw. -stannylester	583
α_{33}) Thiophosphorsäure-O,O,S-triester	584
A. Herstellung	584
1. durch Substitution	584
1.1. aus Thiophosphorsäure-O,O-diestern	584
1.1.1. mit Alkylierungs- bzw. Arylierungsmitteln	584
1.1.2. mit Mehrfachbindungssystemen	586
1.1.3. mit Oxiranen bzw. Aziridinen	587
1.2. aus Phosphorsäure-chlorid-diestern	587
1.3. aus Thiophosphorsäure-dichlorid-S-estern bzw. -chlorid-O,S-diestern	588
1.4. aus Thiophosphorsäure-O,O,O-triestern	590
1.5. aus Dithiophosphorsäure-O,S,S-triestern	591
1.6. aus Thiophosphorsäure-amid-O,S-diestern	592
1.7. aus S-funktionell-subst. Thiophosphorsäure-O,O-diestern	592
2. durch Oxidation	593
2.1. aus Dithiophosphorsäure-O,O,S-triestern	593
2.2. aus Phosphorigsäure-diestern bzw. -triestern	594
2.3. aus Phosphorigsäure-chlorid-diestern	596
2.4. aus Thiophosphorigsäure-O,O,S-triestern	596
B. Umwandlung	596

α_{34}) Thiophosphorsäure-O,S-diester-O-elementester bzw. -O,O-diester-S-elementester	597
$\alpha\alpha_1$) Thiophosphorsäure-O-aminoester-O,S-diester	597
$\alpha\alpha_2$) Thiophosphorsäure-O,O-diester-S-elementester	597
i_1) S-Halogen-Derivate	597
i_2) S-Organoxy-Derivate	598
i_3) S-Organthio-Derivate	598
i_4) S-Amino-Derivate	598
$\alpha\alpha_3$) Thiophosphorsäure-O,O-bis-[silylester]-S-ester	599
$\alpha\alpha_4$) Thiophosphorsäure-O,S-diester-O-stannylester bzw. -O,O-diester-S-stannylester	600
α_{35}) Phosphorsäure-amid-diester	601
$\alpha\alpha_1$) Phosphorsäure-diester-organoamide	601
A. Herstellung	601
1. durch Substitution	601
1.1. aus Phosphorsäure-dichlorid-estern	601
1.2. aus Phosphorsäure-chlorid-diestern	601
1.3. aus Phosphorsäure-amid-chlorid-estern	602
1.4. aus Phosphorsäure-triestern	604
1.5. aus Phosphorsäure-diamid-estern	604
1.6. aus Phosphorsäure-azid-diestern	605
2. durch Oxidation	605
2.1. aus Phosphorigsäure-diestern	605
2.2. aus Phosphorigsäure-triestern	606
2.3. aus Phosphorigsäure-amid-diestern	608
3. aus Phosphorsäure-diestern	609
4. aus anderen Phosphorsäure-amid-diestern durch Reaktionen am N-Atom	609
$\alpha\alpha_2$) Phosphorsäure-diester-elementamide	610
i_1) N-Halogen-Verbindungen	610
i_2) N-Sauerstoff-Verbindungen	611
i_3) N-Schwefel-Verbindungen	612
i_4) N-Phosphor-Verbindungen	613
i_5) N-Silizium- bzw. -N-Zinn-Verbindungen	613
$\alpha\alpha_3$) Phosphorsäure-acylamid-diester	614
A. Herstellung	614
1. aus Phosphorigsäure-Derivaten	614
1.1. aus Phosphorigsäure-trialkylestern	614
1.2. aus Phosphorigsäure-diester-isocyanaten	615
2. aus Phosphorsäure-bis-[acylamid]-estern	616
$\alpha\alpha_4$) Phosphorsäure-diester-isocyanate bzw. -isothiocyanate	616
1. aus Phosphorsäure-amid-diestern	616
2. aus Phosphorigsäure-diester-isocyanaten	616
$\alpha\alpha_5$) Phosphorsäure-[alkoxycarbonyl- (bzw. -aminocarbonyl)-amid]-diester	617
$\alpha\alpha_6$) Phosphorsäure-diester-methylenamide	617
$\alpha\alpha_7$) Bis-[diorganooxyphosphonyl]-amine	619
α_{36}) Phosphorsäure-diester-hydrazide bzw. -azid-diester	620
α_{37}) Dithiophosphorsäure-O,S,S-triester	622
A. Herstellung	622
1. aus Thiophosphorigsäure- und Dithiophosphorigsäure-Derivaten	622
2. aus Phosphorsäure-, Thiophosphorsäure- oder Dithiophosphorsäure-Derivaten	622

2.1. aus Dithiophosphorsäure-O,S-diestern	622
2.2. aus Phosphorsäure-dihalogenid-estern	625
2.3. aus Thiophosphorsäure-O,S-diester-halogeniden	625
2.4. aus Dithiophosphorsäure-S,S-diester-halogeniden	625
B. Umwandlung	626
α_{38}) Thiophosphorsäure-amid-O,S-diester	626
$\alpha\alpha_1$) Thiophosphorsäure-O,S-diorganoester-organoamide	626
A. Herstellung	626
1. aus Phosphorigsäure- oder Thiophosphorigsäure-Derivaten	626
1.1. aus Phosphorigsäure-diester-halogeniden bzw. -amid-diestern ..	626
1.2. aus Thiophosphorigsäure-amid-O,S-diestern	627
2. aus Phosphorsäure- oder Thiophosphorsäure-Derivaten	627
2.1. aus Thiophosphorsäure-amid-O-estern	627
2.2. aus Thiophosphorsäure-O,S-diester-halogeniden	628
2.3. aus Phosphorsäure-dihalogenid-estern oder -amid-dihaloge- niden bzw. Thiophosphorsäure-dihalogenid-S-estern	629
2.4. aus Thiophosphorsäure-amid-O,O-diestern	629
2.5. aus Thiophosphorsäure-diamid-S-estern	630
$\alpha\alpha_2$) Thiophosphorsäure-O-alkylester-amid-S-chloester	631
$\alpha\alpha_3$) Thiophosphorsäure-O,S-diester-sulfonylamide	631
$\alpha\alpha_4$) Thiophosphorsäure-acylamid-O,S-diester	632
$\alpha\alpha_5$) Thiophosphorsäure-O,S-diester-(1-imino-alkylamide)	633
$\alpha\alpha_6$) Thiophosphorsäure-O,S-diester-isocyanate bzw. -isothiocyanate	633
$\alpha\alpha_7$) Thiophosphorsäure-[aryloxy-carbonyl- (bzw. -aminocarbonyl-, bzw. -amino-iminocarbonyl)-amid]-O,S-diester	634
$\alpha\alpha_8$) Thiophosphorsäure-O,S-diester-methylenamide	635
α_{39}) Dithiophosphorsäure-amide-S,S-diester	635
$\alpha\alpha_1$) Dithiophosphorsäure-S,S-diester-organoamide	635
A. Herstellung	635
1. aus Phosphorsäure-Derivaten	635
2. aus Phosphorigsäure-Derivaten	637
$\alpha\alpha_2$) Dithiophosphorsäure-acylamid-S,S-diester	637
α_{40}) Phosphorsäure-diamid-ester	638
$\alpha\alpha_1$) Phosphorsäure-diamid-organoester	638
A. Herstellung	638
1. aus Hypophosphorigsäure- bzw. Phosphorigsäure-Derivaten	638
1.1. aus Hypophosphorigsäure-estern	638
1.2. aus Phosphorigsäure-amid-estern	638
1.3. aus Phosphorigsäure-diamid-estern	639
2. aus Phosphorsäure-Derivaten	639
2.1. aus Phosphorsäure-monoestern	639
2.2. aus Phosphorsäure-dihalogenid-estern	639
2.3. aus Phosphorsäure-amid-dihalogeniden	640
2.4. aus Phosphorsäure-amid-ester-halogeniden	640
2.5. aus Phosphorsäure-diamid-halogeniden	641
2.6. aus Phosphorsäure-diamid-estern	641
2.7. aus Phosphorsäure-triamiden	642
2.8. aus Iminophosphorsäure-amid-diestern	642
$\alpha\alpha_2$) Phosphorsäure-diamid-elementester	643
$\alpha\alpha_3$) Phosphorsäure-acylamid-amid-ester und -bis-[acylamid]-ester	644
$\alpha\alpha_4$) Phosphorsäure-bis-[isocyanat]- bzw. -bis-[isothiocyanat]-ester	644

$\alpha\alpha_5$) Phosphorsäure-amid-[aminocarbonyl-amid]-ester, -bis-[alkoxycarbonylamid]-ester, -acylamid-(aminocarbonyl-amid)-ester bzw. -bis-[amino-thiocarbonylamid]-ester	645
$\alpha\alpha_6$) Phosphorsäure-amid-ester-hydrazide, -dihydrazid-ester bzw. -amid-azid- ester	646
$\alpha\alpha_7$) Phosphorsäure-amid-diorganoxophosphorylamid-ester	647
α_{41}) Trithiophosphorsäure-S,S,S-triester	648
A. Herstellung	648
1. durch Aufbaureaktionen	648
1.1. aus Phosphoroxychlorid	648
1.2. aus Thiophosphorsäure-dichlorid-S-estern bzw. -chlorid-S,S-diestern	648
1.3. aus Trithiophosphorsäure-O-monoestern	649
1.4. aus Phosphorsäure-trianiliden	649
2. durch Oxidationsreaktionen	650
α_{42}) Thiophosphorsäure-diamid-S-ester	650
$\alpha\alpha_1$) offenkettige	650
A. Herstellung	650
1. aus Phosphorsäure-Derivaten	650
2. aus Phosphorigsäure- bzw. Thiophosphorigsäure-Derivaten	651
$\alpha\alpha_2$) cyclische	652
α_{43}) Phosphorsäure-triamide	652
$\alpha\alpha_1$) Phosphorsäure-N-organo-triamide	652
A. Herstellung	652
1. aus Phosphorigsäure-diamiden	652
2. aus Phosphorsäure-Derivaten	652
2.1. aus Phosphorylchlorid	652
2.2. aus Phosphorsäure-amid-dichloriden	653
2.3. aus Phosphorsäure-chlorid-diamid-imiden	654
3. durch Oxidation	654
4. aus anderen Phosphorsäure-triamiden	655
$\alpha\alpha_2$) Phosphorsäure-acylamid-diamide, -amid-bis-[acyl-amide] bzw. -tris-[acylamide]	655
$\alpha\alpha_3$) Phosphorsäure-amid-isocyanate, -tris-[isocyanate] bzw. -tris-[isothio- cyanate]	656
$\alpha\alpha_4$) Phosphorsäure-[alkoxycarbonyl- (bzw. -aminocarbonyl)-amid]-diamide, -amid-bis-[amino-carbonylamide] bzw. -tris-[alkoxycarbonyl- (bzw. -aminocarbonyl)-amide]	656
$\alpha\alpha_5$) Phosphorsäure-alkylidenamid-diamide	658
$\alpha\alpha_6$) Phosphorsäure-diamid-hydrazide, -trihydrazide bzw. -azid-diamide	658
$\alpha\alpha_7$) Bis-[diaminophosphoryl]-amine	659
$\alpha\alpha_8$) 2,4-Diamino-1,3,2,4-diazadiphosphetidin-2,4-bis-oxide	659
β) Thiophosphorsäure-Derivate mit einer P=S-Doppelbindung	660
β_1) Thiophosphorsäure-O-monoester	660
β_2) Thiophosphorsäure-O,O-diester	660
A. Herstellung	660
1. aus Thiophosphorsäure-Derivaten	660
1.1. aus Thiophosphorsäure-halogeniden bzw. -ester-halogeniden ..	660
1.2. aus Thiophosphorsäure-O,O,O-triestern	661
1.3. aus Bis-[dialkoxylphosphoryl]-disulfanen	661
1.4. aus Thiophosphorsäure-anilid-O,O-diestern	662

2. aus Dithiophosphorsäure-O,O-diestern	662
3. aus Phosphorigsäure-diestern	663
B. Umwandlung	663
β_3) Trithiophosphorsäure-S,S-diester	663
β_4) Thiophosphorsäure-amid-O-ester	664
A. Herstellung	664
1. aus Thiophosphorsäure-amid-chlorid-O-estern	664
2. aus Thiophosphorsäure-amid-O,O-diestern	664
β_5) Dithiophosphorsäure-amid-S-ester	665
β_6) Thiophosphorsäure-diamide	665
β_7) Thiophosphorsäure-dihalogenid-O-ester	666
A. Herstellung	666
1. aus Thiophosphorylhalogeniden	666
2. aus Phosphorsäure-dichlorid-estern	666
3. aus Alkoxy-tetrachlor-phosphoranen	667
4. aus Phosphorigsäure-Derivaten	667
β_8) Dithiophosphorsäure-dihalogenid-S-ester	667
β_9) Thiophosphorsäure-amid-dihalogenide	669
$\beta\beta_1$) Thiophosphorsäure-dihalogenid-organoamide	669
$\beta\beta_2$) Thiophosphorsäure-dihalogenid-elementamide	669
$\beta\beta_3$) Dihalogenphosphoryl-[dihalogen-thiophosphoryl]- bzw. Bis-[dihalogen-thiophosphoryl]-amine	669
$\beta\beta_4$) Thiophosphorsäure-dihalogenid-hydrazide	670
β_{10}) Thiophosphorsäure-O,O-diester-halogenide	671
A. Herstellung	671
1. durch Substitution	671
1.1. aus Thiophosphorsäure-Derivaten	671
1.1.1. aus Thiophosphorylhalogeniden	671
1.1.2. aus Thiophosphorsäure-dichlorid-O-estern	671
1.1.3. aus Thiophosphorsäure-O,O-diestern bzw. -O,O,O-triestern	672
1.1.4. aus S-Chlor-thiophosphorsäure-O,O-diestern	672
1.2. aus Dithiophosphorsäure-Derivaten	673
1.2.1. aus Dithiophosphorsäure-O,O-diestern	673
1.2.2. aus Dithiophosphorsäure-O,O,S-triestern	674
1.2.3. aus S-Chlor-dithiophosphorsäure-O,O-diestern	674
2. durch Oxidation	674
2.1. aus Phosphorigsäure-diester-halogeniden	674
2.2. aus Thiophosphorigsäure-O,O-diestern	675
3. aus andern Thiophosphorsäure-O,O-diester-halogeniden	675
B. Umwandlung	675
β_{11}) Dithiophosphorsäure-O,S-diester-halogenide	676
A. Herstellung	676
1. aus Dithiophosphorsäure-dihalogenid-S-estern	676
2. aus Dithiophosphorsäure-O,S-diestern	676
B. Umwandlung	677

β_{12}) Thiophosphorsäure-amid-O-ester-halogenide	677
$\beta\beta_1$) Thiophosphorsäure-chlorid-O-ester-organoamide	677
A. Herstellung	677
1. durch Substitution	677
1.1. aus Thiophosphorylchlorid	677
1.2. aus Thiophosphorsäure-dichlorid-O-estern	678
1.3. aus Thiophosphorsäure-amid-dichloriden	678
2. durch Oxidation	679
$\beta\beta_2$) Thiophosphorsäure-acylamid-O-ester-halogenide	680
$\beta\beta_3$) (Alkoxy-chlor-thiophosphoryl)-(dialkoxyphosphoryl)-amine	681
β_{13}) Trithiophosphorsäure-S,S-diester-halogenide	681
A. Herstellung	681
1. aus Thiophosphorsäure-Derivaten	681
2. aus Dithiophosphorsäure-chlorid-diestern	682
β_{14}) Dithiophosphorsäure-amid-S-ester-halogenide bzw. -S-ester-halogenid-hydrazide	682
$\beta\beta_1$) Dithiophosphorsäure-amid-S-ester-halogenide	682
$\beta\beta_2$) Dithiophosphorsäure-S-ester-halogenid-hydrazide	683
β_{15}) Thiophosphorsäure-diamid-halogenide	683
$\beta\beta_1$) Thiophosphorsäure-bis-[organoamid]-halogenide	683
A. Herstellung	683
1. aus Thiophosphorsäure-Derivaten	683
2. aus Phosphorsäure-diamid-halogeniden	684
$\beta\beta_2$) Thiophosphorsäure-bis-[acylamid]-halogenide	684
$\beta\beta_3$) 2,4-Dichlor-1,3,2,4-diazadiphosphetidin-2,4-bis-sulfide	684
β_{16}) Derivate gemischter Anhydride aus Thiophosphorsäure und phosphorfreien Säuren	685
$\beta\beta_1$) O-Acyl-thiophosphorsäure-O,O-diester	685
A. Herstellung	685
1. aus Acyl-phosphorsäure-diestern	685
2. aus Thiophosphorsäure-O,O-diestern	685
3. aus Thiophosphorsäure-chlorid-O,O-diestern	686
$\beta\beta_2$) O-Acyl-thiophosphorsäure-diamide	686
$\beta\beta_3$) S-Acyl-dithiophosphorsäure-O,O-diester	687
A. Herstellung	687
B. Umwandlung	687
$\beta\beta_4$) S-Chlorcarbonyl-, S-Aminocarbonyl-, S-(Amino-thiocarbonyl)- bzw. S-Guanyl-dithiophosphorsäure-O,O-diester	688
$\beta\beta_5$) S-(Amino-thiocarbonyl)-dithiophosphorsäure-amid-O-ester	689
$\beta\beta_6$) S-(Amino-thiocarbonyl)-tetrathiophosphorsäure-S,S-dialkylester	689
β_{17}) Thiophosphorsäure-O,O,O-triester	689
$\beta\beta_1$) Thiophosphorsäure-O,O,O-triorganoester	689
A. Herstellung	689
1. durch Aufbaureaktionen	689
1.1. aus Thiophosphorsäure-O,O-diestern	690
1.2. aus Thiophosphorsäure-halogeniden bzw. -O-ester-halogeniden	690
1.2.1. aus Thiophosphorylchlorid bzw. Thiophosphorsäure- O-alkylester-dichloriden	690

1.2.2. aus Thiophosphorsäure-O-arylester-dichloriden	690
1.2.3. aus Thiophosphorsäure-dichlorid-O-vinylestern bzw. -O-alkylester-chlorid-O-vinylester	691
1.2.4. aus Thiophosphorsäure-chlorid-O,O-dialkylestern	692
1.2.4.1. mit Alkoholen	692
1.2.4.2. mit enolisierbaren Carbonyl-Verbindungen	693
1.2.4.3. mit Phenolen	694
1.2.4.4. mit Hydroxy-hetarenen	695
2. durch Oxidation	699
2.1. von Thiophosphorigsäure-O,O-dialkylestern	699
2.1.1. mit α -Halogen-carbonyl-Verbindungen	699
2.1.2. mit 1,2-Dicarbonyl-Verbindungen	699
2.1.3. mit Tetrachlormethan	702
2.2. von Phosphorigsäure-triestern	703
3. aus 1-Hydroxy-alkanthiophosphorsäure-O,O-dialkylestern	704
4. aus Phosphorsäure-triestern bzw. deren -imiden	704
5. aus anderen Thiophosphorsäure-O,O,O-triestern	704
5.1. durch Umesterung	704
5.2. durch Umwandlung im Ester-Rest	705
$\beta\beta_2$) Thiophosphorsäure-O-aminoester-O,O-diester	705
$\beta\beta_3$) Thiophosphorsäure-O,O-diester-O-silylester	707
A. Herstellung	707
1. durch Aufbaureaktionen	707
1.1. aus Thiophosphorsäure-O,O-diestern	707
1.2. aus Phosphorsäure-chlorid-diestern	707
2. durch Oxidationsreaktionen	707
β_{18}) Dithiophosphorsäure-O,O-diester	708
A. Herstellung	708
1. aus Thiophosphorsäure-Derivaten	708
1.1. aus Thiophosphorsäure-O,O-diester-halogeniden	708
1.2. aus Trithiophosphorsäure-O-monoestern, Tetrathiophosphor- säure-monoestern bzw. -diestern	708
1.3. aus Phosphor(V)-sulfid	709
1.4. aus Dithiophosphorsäure-O-ester-Anhydriden	709
1.5. aus Bis-[diorganoxy-thiophosphoryl]-polysulfanen	710
2. aus Thiophosphorigsäure-O,O-diestern	710
3. aus Dithiophosphorsäure-O,O-diestern durch Umesterung	710
B. Umwandlung	711
β_{19}) Dithiophosphorsäure-O,O,S-triester	711
$\beta\beta_1$) Dithiophosphorsäure-O,O,S-triorganoester	711
A. Herstellung	711
1. durch Aufbaureaktionen	711
1.1. aus Thiophosphorsäure-chlorid-O,O-dialkylestern	711
1.2. aus Dithiophosphorsäure-Derivaten	711
1.2.1. aus Dithiophosphorsäure-dihalogenid-S-estern	711
1.2.2. aus Dithiophosphorsäure-O,S-diester-halogeniden	712
1.2.2.1. mit Alkoholen bzw. Phenolen	712
1.2.2.2. mit Enolen	713
1.2.2.3. mit Hydroxy-hetarenen	713
1.2.2.4. mit Hydroxamsäuren	714
1.2.3. aus Dithiophosphorsäure-O,O-diestern	714
1.2.3.1. mit Alkyl- bzw. Arylhalogeniden	714

1.2.3.2. mit anderen Alkylierungs-, Alkenylierungs- bzw. Arylierungsmitteln	716
1.2.3.3. durch Addition an Mehrfachbindungssysteme ...	719
1.2.3.3.1. an C,C-Mehrfachbindungen	719
1.2.3.3.2. an C=O-Doppelbindungen	720
1.2.3.3.3. an Imine- bzw. Oxime	722
1.2.4. aus S-Chlor-dithiophosphorsäure-O,O-dialkylestern ...	722
1.2.5. aus Bis-[diorganoxy-thiophosphoryl]-disulfanen	723
1.2.6. aus Dithiophosphorsäure-S-alkylthioester-O,O-diestern .	724
2. durch Oxidationsreaktionen von Thiophosphorigsäure-O,O-diestern	725
$\beta\beta_2$) Dithiophosphorsäure-O,O-diester-S-elementester	725
i ₁) Dithiophosphorsäure-S-aminoester-O,O-diester	725
i ₂) Dithiophosphorsäure-O,O-diester-S-P-ester	726
i ₃) Dithiophosphorsäure-O,O-diester-S-metallester	727
β_{20}) Thiophosphorsäure-anhydrid-O,O,O,O-tetraester	728
β_{21}) Dithiophosphorsäure-O- bzw. -S-anhydrid-O,O,O,O-tetraester	729
β_{22}) Trithiophosphorsäure-anhydrid-O,O,O,O-tetraester	730
β_{23}) Trithiophosphorsäure-anhydrid-O,O,O,S-tetraester	731
β_{24}) Bis-[dialkoxy- bzw. diaryloxy-thiophosphoryl]-disulfane bzw. -polysulfane	731
β_{25}) Thiophosphorsäure-O-anhydrid-amid-O-ester	732
β_{26}) Dithiophosphorsäure-O-anhydrid-diamid-O,O-diester	733
β_{27}) Thiophosphorsäure-amid-O,O-diester	734
$\beta\beta_1$) Thiophosphorsäure-O,O-diester-organoamide	734
A. Herstellung	734
1. durch Substitution	734
1.1. aus Thiophosphorsäure-dichlorid-O-estern	734
1.2. aus Thiophosphorsäure-amid-dichloriden	735
1.3. aus Thiophosphorsäure-chlorid-O,O-diestern	735
1.4. aus Thiophosphorsäure-amid-chlorid-O-estern	738
1.5. aus Thiophosphorsäure-diamid-O-estern	738
2. durch Oxidation	738
2.1. aus Thiophosphorigsäure-O,O-diestern	738
2.2. aus Phosphorigsäure-chlorid-diestern	739
2.3. aus Phosphorigsäure-amid-diestern	739
3. aus anderen Thiophosphorsäure-amid-O,O-diestern durch Reaktion am N-Atom	739
B. Umwandlung	740
$\beta\beta_2$) Thiophosphorsäure-acylamid-O,O-diester bzw. -O,O-diester-thioacyl-amide	740
$\beta\beta_3$) Thiophosphorsäure-O,O-diester-isocyanate bzw. -isothiocyanate	742
$\beta\beta_4$) Thiophosphorsäure-[alkoxycarbonyl- (bzw. alkylthio-carbonyl-; alkylthio-thiocarbonyl-, aminocarbonyl-, amino-thiocarbonyl)-amid]-O,O-diester	742
$\beta\beta_5$) Thiophosphorsäure-alkylidenamid-O,O-diester	744
$\beta\beta_6$) Thiophosphorsäure-O,O-diester-elementamide	746
$\beta\beta_7$) Dialkoxyphosphoryl-(dialkoxy-thiophosphoryl)-amine	747
$\beta\beta_8$) Thiophosphorsäure-O,O-diester-hydrazide	749
β_{28}) Trithiophosphorsäure-O-monoester	750
β_{29}) Dithiophosphorsäure-O,S-diester	750
β_{30}) Trithiophosphorsäure-O,S-diester	751
β_{31}) Trithiophosphorsäure-O,S,S-triester	751

A. Herstellung	751
1. durch Substitution	751
2. durch Oxidation	753
β_{32}) Dithiophosphorsäure-amid-O-ester	753
β_{33}) Dithiophosphorsäure-amid-O,S-diester	755
$\beta\beta_1$) Dithiophosphorsäure-O,S-diester-organoamide	755
$\beta\beta_2$) Dithiophosphorsäure-S-acylester-amid-O-ester	757
$\beta\beta_3$) Dithiophosphorsäure-acylamid-O,S-diester	757
$\beta\beta_4$) Dithiophosphorsäure-O,S-diester-hydrazide	759
β_{34}) Thiophosphorsäure-diamid-O-ester	759
$\beta\beta_1$) Thiophosphorsäure-bis-[organoamid]-O-ester	759
A. Herstellung	759
1. durch Aufbaureaktionen	759
1.1. aus Thiophosphorsäure-chlorid-diamiden	759
1.2. aus Thiophosphorsäure-amid-chlorid-O-estern	760
1.3. aus Amino-imino-thiophosphoranen	760
2. durch Oxidationsreaktionen	760
B. Umwandlung	761
$\beta\beta_2$) Thiophosphorsäure-acylamid-amid-O-ester	761
$\beta\beta_3$) Thiophosphorsäure-amid-O-ester-isocyanat, bzw. -bis-[isocyanat]-O-ester sowie -amid-O-ester-isothiocyanat	763
$\beta\beta_4$) Thiophosphorsäure-bis-[alkoxycarbonyl- (bzw. aminocarbonyl-, aminoxy-carbonyl)-amid]-O-ester	764
$\beta\beta_5$) Thiophosphorsäure-amid-(1-amino-alkyildenamid)- bzw. -(diamino-methylenamid)-O-ester	765
$\beta\beta_6$) 2,4-Dialkoxy- bzw. -Diaryloxy-1,3,2,4-diazadiphosphetidin-2,4-bis-sulfide	765
$\beta\beta_7$) Thiophosphorsäure-amid-O-ester-hydrazide bzw. -dihydrazid-O-ester	765
β_{35}) Tetrathiophosphorsäure-diester	767
β_{36}) Dithiophosphorsäure-diamide	767
β_{37}) Tetrathiophosphorsäure-triester	768
A. Herstellung	768
1. durch Aufbaureaktionen	768
1.1. aus Phosphoryl- bzw. Thiophosphorylchlorid	768
1.2. aus Phosphor(V)-sulfid	768
1.3. aus Tetrathiophosphorsäure-diestern	769
1.4. aus Dithiophosphorsäure-dichlorid-estern	770
1.5. aus Trithiophosphorsäure-chlorid-diestern	770
2. durch Oxidationsreaktionen	770
B. Umwandlung	771
β_{38}) Trithiophosphorsäure-amid-diester	771
$\beta\beta_1$) Trithiophosphorsäure-diester-organoamide	771
$\beta\beta_2$) Trithiophosphorsäure-acylamid-diester	772
$\beta\beta_3$) Trithiophosphorsäure-diester-hydrazide	773
β_{39}) Dithiophosphorsäure-diamid-ester	774
β_{40}) Thiophosphorsäure-triamide	775
$\beta\beta_1$) Thiophosphorsäure-organo-triamide	775

A. Herstellung	775
1. aus Thiophosphorsäure-Derivaten	775
2. aus Phosphorigsäure-triamiden	776
B. Umwandlung	776
$\beta\beta_2$) Thiophosphorsäure-acylamid-diamide bzw. -diamid-isocyanate	776
A. Herstellung	776
1. aus Thiophosphorsäure-Derivaten	776
1.1. aus Thiophosphorsäure-chlorid-diamiden	776
1.2. aus Thiophosphorsäure-triamiden	777
1.3. aus Thiophosphorsäure-amid-isocyanaten bzw. -isothiocyanten	778
2. aus Phosphorigsäure-acylamid-diamiden	779
$\beta\beta_3$) Thiophosphorsäure-amid-dihydrazide, -trihydrazide bzw. -azid-diamide ..	779
$\beta\beta_4$) Bis-[diaminothiophosphoryl]-amine	780
$\beta\beta_5$) 2,4-Diamino-1,3,2,4-diazadiphosphetid-2,4-bis-sulfide	780
 γ) Selenhaltige Phosphorsäure-Derivate	781
γ_1) Selenophosphorsäure-O,O-diester	781
γ_2) Selenophosphorsäure-O,O,Se-triester	782
A. Herstellung	782
1. aus Phosphorigsäure-Derivaten	782
2. aus Phosphorsäure- bzw. Selenophosphorsäure-Derivaten	783
γ_3) Thioselenophosphorsäure-O,S,Se-triester	784
γ_4) Selenophosphorsäure-amid-O,Se-diester	785
γ_5) Thioselenophosphorsäure-O,O-diester	785
A. Herstellung	785
B. Umwandlung	786
γ_6) Thioselenophosphorsäure-O,O,Se-triester	786
γ_7) Selenophosphorsäure-dichlorid-O-ester und -chlorid-O,O-diester	788
A. Herstellung	787
B. Umwandlung	787
γ_8) Selenophosphorsäure-amid-chlorid-O-ester bzw. -chlorid-diamide	788
γ_9) Selenophosphorsäure-O,O,O-triester	788
A. Herstellung	788
B. Umwandlung	789
γ_{10}) Thioselenophosphorsäure-O,O,S- bzw. Dithioselenophosphorsäure-O,S,S-triester	789
γ_{11}) Selenophosphorsäure-amid-O,O-diester	789
γ_{12}) Thioselenophosphorsäure-amid-O,S-diester	791
γ_{13}) Selenophosphorsäure-diamid-O-ester	791
γ_{14}) Selenophosphorsäure-triamide	792
A. Herstellung	792
B. Umwandlung	793
γ_{15}) Diselenophosphorsäure- bzw. Thiodiselenophosphorsäure-O,Se,Se-triester ...	793

γ_{16}) Diselenophosphorsäure-O,O-diester	794
A. Herstellung	794
B. Umwandlung	795
γ_{17}) Diselenophosphorsäure-O,O,Se-triester	795
γ_{18}) Bis-[diorganoxy-selenophosphoryl]-selenane, -diselenane bzw. -triselenane ...	795
γ_{19}) Triselenophosphorsäure-Se,Se-Se-triester	796
γ_{20}) Thiotriselenophosphorsäure-Se,Se,Se-triester	797
γ_{21}) Triselenophosphorsäure-O-ester-Derivate	797
δ) Tellurhaltige Phosphorsäure-Derivate	797
ϵ) Iminophosphorsäuren und deren Derivate	798
ϵ_1) Phosphorsäure-imid-trihalogenide	798
$\epsilon\epsilon_1$) Phosphorsäure-alkyl(aryl)imid-trichloride	798
A. Herstellung	798
B. Umwandlung	800
$\epsilon\epsilon_2$) Phosphorsäure-acylimid-trihalogenide	800
A. Herstellung	800
1. aus Phosphor(V)-chlorid	800
2. aus Phosphorsäure-imid-trichloriden	801
$\epsilon\epsilon_3$) Phosphorsäure-elementimid-trihalogenide	802
ϵ_2) Phosphorsäure-dichlorid-ester-imide	803
$\epsilon\epsilon_1$) Phosphorsäure-organoimid- bzw. -acylimid-dichlorid-ester	803
$\epsilon\epsilon_2$) Phosphorsäure-dichlorid-elementimid-ester	804
ϵ_3) Thiophosphorsäure-dichlorid-S-ester-imide	804
ϵ_4) Phosphorsäure-amid-dichlorid-imide	805
$\epsilon\epsilon_1$) Phosphorsäure-alkyl(aryl)imid-amid-dichloride	805
$\epsilon\epsilon_2$) 2,2,-Dichlor-1,3,2-diazapzosphorine bzw. -1,3,5,2-triazaphosphorine ...	805
$\epsilon\epsilon_3$) Phosphorsäure-amid-dichlorid-elementimide	807
ϵ_5) Phosphorsäure-diester-halogenid-imide	808
$\epsilon\epsilon_1$) Phosphorsäure-alkylimid- (bzw. -acylimid)-diester-halogenide	808
A. Herstellung	808
B. Umwandlung	809
$\epsilon\epsilon_2$) Phosphorsäure-diester-elementimid-halogenide	809
ϵ_6) Phosphorsäure-amid-ester-halogenid-imide	810
ϵ_7) Phosphorsäure-diamid-halogenid-imide	810
$\epsilon\epsilon_1$) Phosphorsäure-alkyl(aryl)imid-diamid-halogenide	810
A. Herstellung	810
1. aus Phosphorsäure-diamid-halogeniden	810
2. aus Dihalogen-triamino-phosphoranen	811
3. aus Phosphorsäure-imidien	811
$\epsilon\epsilon_2$) Phosphorsäure-acylimid-chlorid-diamide	812
$\epsilon\epsilon_3$) Phosphorsäure-chlorid-diamid-elementimide	812
ϵ_8) Phosphorsäure-imid-triester	813
$\epsilon\epsilon_1$) Phosphorsäure-alkyl(aryl)imid-triester	813
A. Herstellung	813
1. aus Dichlor-trialkoxy-phosphoranen	813
2. aus Phosphorsäure-Derivaten	813

2.1. aus Phosphorigsäure-triestern	813
2.2. aus phosphorigsäure-amid-diestern	814
$\epsilon\epsilon_2$) Phosphorsäure-acylimid-triester	815
A. Herstellung	815
1. aus Phosphorigsäure-Derivaten	815
2. aus Phosphorsäure-acylimid-chloriden	817
$\epsilon\epsilon_3$) Phosphorsäure-elementimid-triester	817
i_1) Phosphorsäure-arylthioimid- bzw. -sulfonylimid-triester	817
i_2) Phosphorsäure-phosphorylimid- (bzw. -thiophosphorylimid)-triester	818
A. Herstellung	818
1. aus Phosphorigsäure-triestern	818
2. aus Phosphorsäure-phosphorylimid-trichloriden	819
i_3) Phosphorsäure-(organometall-imid)-triester	819
$\epsilon\epsilon_4$) Phosphorsäure-hydrazonid-triester	819
ϵ_9) Thiophosphorsäure-imid-O,O,S-triester	820
$\epsilon\epsilon_1$) Thiophosphorsäure-acylimid-O,O,S-triester	820
$\epsilon\epsilon_2$) Thiophosphorsäure-sulfonylimid- bzw. -phosphorylimid-O,O,S-triester	820
ϵ_{10}) Phosphorsäure-amid-diester-imide	821
$\epsilon\epsilon_1$) Phosphorsäure-alkyl(aryl)imid-amid-diester	821
$\epsilon\epsilon_2$) Phosphorsäure-acylimid-amid-diester	822
$\epsilon\epsilon_3$) Phosphorsäure-amid-diester-elementimide	823
i_1) Phosphorsäure-amid-diester-sulfonylimide	823
i_2) Phosphorsäure-amid-diester-phosphorylimide	823
i_3) Phosphorsäure-amid-diester-silylimide	823
ϵ_{11}) Phosphorsäure-diamid-ester-imide	823
$\epsilon\epsilon_1$) Phosphorsäure-alkyl(aryl)imid-diamid-ester	823
A. Herstellung	823
1. aus Phosphorsäure-Derivaten	823
2. aus Phosphorigsäure-Derivaten	824
$\epsilon\epsilon_2$) Phosphorsäure-acylimid-diamid-ester	824
$\epsilon\epsilon_3$) Phosphorsäure-amid-diester-, -diamid-ester- bzw. -triamid-phosphoryl- imide	825
ϵ_{12}) Trithiophosphorsäure-imid-triester	825
ϵ_{13}) Dithiophosphorsäure-amid-diester-imide	826
ϵ_{14}) Phosphorsäure-imid-triamide	826
$\epsilon\epsilon_1$) Phosphorsäure-alkyl(aryl)imid-triamide	826
A. Herstellung	826
1. aus Tetraaminphosphoniumhalogeniden	826
2. aus Phosphorigsäure-Derivaten	826
2.1. aus Phosphorigsäure-triamiden	826
2.2. aus Phosphorigsäure-azid-diamiden	827
3. aus Iminophosphorsäure-Derivaten	827
$\epsilon\epsilon_2$) Phosphorsäure-acylimid-triamide	829
$\epsilon\epsilon_3$) Phosphorsäure-sulfonylimid- bzw. -phosphorylimid-triamide	829
ϵ_{15}) Phosphazene	830
$\epsilon\epsilon_1$) Alkoxy-cyclotriphosphazene	830
A. Herstellung	830
B. Umwandlung	830
$\epsilon\epsilon_2$) Amino-cyclotriphosphazene	831

III. Phosphor(V)-Verbindungen der Koordinationszahl 5	833
Pentakoordinierte Phosphor-Verbindungen mit mindestens einem C-Atom im Molekül (bearbeitet von R. LUCKENBACH)	833
a) mit einer P-H-Bindung	833
<i>α) Orthophosphonsäure-Derivate ($H-PX_4$)</i>	833
A. Herstellung	833
B. Umwandlung	835
<i>β) Orthophosphinsäure-Derivate $R-P(H)X_3$</i>	835
A. Herstellung	835
1. aus Phosphonigsäure-Derivaten	835
2. aus anderen Phosphoranen	836
B. Umwandlung	837
<i>γ) Hydrido-tetraorgano-phosphorane (R_4P-H)</i>	837
A. Herstellung	837
B. Umwandlung	838
b) Orthophosphorsäure-Derivate (PX_5) (keine P-C-Bindung)	838
A. Herstellung	838
1. aus Phosphorigsäure-Derivaten	838
1.1. aus Phosphor(III)-halogeniden	838
1.2. aus Phosphorigsäure-triestern	838
1.2.1. mit Halogenen oder anderen Halogenierungsmitteln	838
1.2.2. mit Benzolsulfensäure-alkylestern, Peroxiden, Ozon bzw. Dialkoxycarbonyl-diazenen	839
1.2.3. mit Carbonyl-Verbindungen	840
1.2.4. mit 1,2-Dicarbonyl-Verbindungen	841
1.3. aus Phosphorigsäure-amid-fluoriden, -amid-estern bzw. -triamiden	841
1.3.1. mit Halogen oder anderen Halogenierungsmitteln	841
1.3.2. mit Carbonyl-Verbindungen	842
1.3.3. mit 1,2-Dicarbonyl-Verbindungen	843
2. aus Phosphorsäure-arylester-dichloriden	843
3. aus anderen Phosphoranen	844
3.1. mit Metallfluoriden	844
3.2. mit Alkoholen, Thiolen oder Aminen bzw. deren Silyl-Derivaten	844
3.3. mit Organohypochloriten	847
3.4. mit Carbonyl-Verbindungen	848
B. Umwandlung	849
c) Orthophosphonsäure-Derivate ($R-PX_4$) (1 P-C-Bindung)	850
A. Herstellung	850
1. durch Aufbau einer P-C-Bindung	850
1.1. aus Phosphorigsäure-Derivaten	850
1.1.1. aus Phosphor(III)-halogeniden	850
1.1.2. aus Phosphorigsäure-triestern	850
1.1.2.1. mit Aldehyden oder Ketenen	850
1.1.2.2. mit Alkenen bzw. 3-Oxa-alkenen	850
1.2. aus Hydro-tetraalkoxy-phosphoranen	852
1.3. aus Phosphor(V)-halogeniden	852

2. aus Phosphonigsäure-Derivaten	853
2.1. aus Phosphonigsäure-dihalogeniden	853
2.1.1. mit Halogenierungsmitteln	853
2.1.2. mit Hexafluoraceton	854
2.1.3. mit substituierten Harnstoffen	854
2.1.4. durch Disproportionierung	855
2.2. aus Phosphonigsäure-diestern	855
3. aus Organo-phosphonium-trifluormethansulfonaten	856
4. aus Phosphonsäure- und Thiophosphonsäure-halogeniden	857
5. aus anderen Organo-phosphoranen durch Substitution der funktionellen Gruppe	857
5.1. Umhalogenierung	857
5.2. Ersatz von Halogen	858
5.3. Umalkoxylierung	861
B. Umwandlung	861
d) Orthophosphinsäure-Derivate (R_2PX_3) (2 P–C-Bindungen)	863
A. Herstellung	863
1. durch Aufbaureaktionen	863
1.1. aus Phosphorigsäure- bzw. Orthophosphorsäure-Derivaten	863
1.2. aus Phosphonigsäure-Derivaten	863
1.2.1. aus Phosphonigsäure-dihalogeniden	863
1.2.2. aus Phosphonigsäure-diestern	864
1.3. aus Orthophosphonigsäure-trihalogeniden bzw. Orthophosphonsäure-tetrahalogeniden	864
2. aus Phosphinigsäure-Derivaten	865
2.1. aus Phosphinigsäure-chloriden	865
2.1.1. mit Fluorierungsmitteln	865
2.2.2. mit elementarem Chlor	866
2.2. aus Phosphinigsäure-estern bzw. -amiden	866
3. aus Phosphin- oder Thiophosphinsäuren bzw. deren Derivaten	867
4. aus Triorganophosphanen bzw. -phosphanoxiden	868
5. aus anderen Diorganophosphoranen durch Substitution	868
5.1. Umhalogenierung	868
5.2. Ersatz von Halogen durch die Organoxy-, Organothio- bzw. Amino-Gruppe ..	868
5.3. durch Umalkoxylierung	871
B. Umwandlung	871
e) Tertiäre Phosphanoxid-acetale (R_3PX_2) /3 P–C-Bindungen)	872
A. Herstellung	872
1. durch Aufbaureaktionen	872
1.1. aus Phosphonigsäure-diestern	872
1.2. aus Phosphinigsäure-dihalogeniden bzw. -estern	872
2. aus tert. Phosphanen	873
2.1. mit Halogenierungsmitteln	873
2.2. mit Peroxiden oder Benzolsulfensäureestern	875
2.3. mit o-Chinonen, Hexafluoraceton oder 1,2-Dioxetanen	875
2.4. durch zweifachen intramolekularen Ringschluß	876
3. aus tert. Phosphanoxiden (-sulfiden, -imiden)	876
3.1. mit Halogenierungsmitteln	876
3.2. mit Hexamethyldisiloxan	877
3.3. durch zweifachen intramolekularen Ringschluß	877
4. aus Diorganophosphoranen	878

5. aus anderen Phosphoranen	878
5.1. durch Ringverengung	878
5.2. durch Substitution einer funktionellen Gruppe am P-Atom	878
B. Umwandlung	879
f) Tetraorganophosphorane (R_4P-X) (4 P–C-Bindungen)	882
A. Herstellung	882
1. aus tert. Phosphanen	882
2. aus quartären Phosphonium-Salzen	882
3. aus Phosphoranen	883
3.1. aus Methylenphosphoranen	883
3.1.1. mit Ketonen	883
3.1.2. mit Oxiranen bzw. Oxetanen	883
3.1.3. mit Alkoholen	884
3.1.4. mit 1,3-dipolaren Verbindungen	885
3.2. aus Diorgano-trihalogen- bzw. Dihalogen-triorgano-phosphoranen	885
4. aus Pentaphenylphosphoran	886
5. aus anderen Halogen-tetraorgano-phosphoranen durch Substitution	886
B. Umwandlung	886
1. Thermolyse	886
2. Hydrolyse	887
3. weitere Reaktionen	887
g) Pentaorgano-phosphorane (R_5P) (5 P–C-Bindungen)	888
A. Herstellung	888
1. aus Phosphorsäure-imiden bzw. (methylierten) Phosphanimiden	888
2. aus Tetraalkyl- und Tetraaryl-phosphonium-Salzen	889
3. aus Hexaaryl-phosphoranaten	890
4. aus anderen Pentaorgano-phosphoranen	891
B. Umwandlung	891
1. Thermolyse	892
2. Hydrolyse	893
3. weitere Reaktionen	893
Organo-phosphor(VI)-Verbindungen	895
Hexakoordinierte Phosphor-Verbindungen mit mindestens einem C-Atom im Molekül (bearbeitet von R. LUCKENBACH)	897
a) ohne P–C-Bindung	897
A. Herstellung	897
1. aus Phosphorigsäure- bzw. Phosphorsäure-Derivaten	897
2. aus Orthophosphorsäure-Derivaten	898
2.1. aus Phosphor(V)-chlorid	898
2.2. aus Orthophosphorsäure-chlorid- (bzw. -amid)-tetraestern bzw. -pentaestern	900
2.2.1. mit monofunktionellen Basen	900
2.2.2. mit difunktionellen Basen	901
2.2.3. durch „intramolekulare Komplexierung“	901
2.2.4. mit 2-Hydroxy-carbonsäuren	902
B. Umwandlung	902

b) mit einer oder mehreren P–C-Bindungen	903
A. Herstellung	903
1. durch Aufbau einer P–C-Bindung	903
1.1. aus Phosphor(III)-chlorid	903
1.2. aus Phosphonium-Salzen bzw. Phosphor(V)-halogeniden oder Fluor- organo-phosphoranen	903
2. ohne Neuknüpfung einer P–C-Bindung	904
2.1. aus Phosphonig-diestern bzw. -difluoriden, sowie Phosphinigsäure-fluoriden .	904
2.2. aus quartären Phosphonium-Salzen	905
2.3. aus Phosphoranen	906
B. Umwandlung	907
Bibliographie	908